

钯催化二芳基膦氢对萘醌单酮的不对称 1,4-加成反应

孙贵救^a 肖繁花^{*,a} 段伟良^{*,b}^(a) 上海应用技术大学化学与环境工程学院 上海 200237)^(b) 扬州大学化学化工学院 江苏扬州 225002)

摘要 研究了二芳基膦氢和萘醌单酮的不对称加成反应, 在 Pincer 钯催化剂存在下, 以中等到良好的产率和对映选择性合成了相应的手性膦化合物, 进一步拓宽了 Pincer 钯催化剂的底物应用范围。

关键词 钯催化; 二芳基膦氢; 不对称加成

Palladium-Catalyzed Asymmetric 1,4-Addition of Diarylphosphines to Quinone Monoketals

Sun, Guijiu^a Xiao, Fanhua^{*,a} Duan, Weiliang^{*,b}^(a) School of Chemical and Environmental Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418)^(b) College of Chemistry & Chemical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225002)

Abstract An asymmetric 1,4-addition reaction of diarylphosphines with quinone monoketals was studied. Pincer Pd complex was used as catalyst to generate a series of chiral phosphorus compounds with moderate to good enantioselectivities in high yields.

Keywords palladium catalysis; diarylphosphine; asymmetric addition

手性膦化合物在不对称催化反应中被广泛应用^[1]. 它可以作为配体与多种过渡金属配位来调控催化反应的活性和立体选择性, 同时, 它本身也可以作为一种小分子催化剂在各类不对称反应中应用. 手性膦化合物的合成方法主要涉及到化学拆分、对映体纯原料的转换以及不对称催化等. 过去十年中, 直接通过不对称催化合成方法来高效构建手性膦化合物有很大进展^[2,3]. 譬如, 利用过渡金属催化剂和小分子催化剂, 通过 1,4 加成反应合成手性膦化合物, 是一条直接有效的途径^[4]. 2000 年, Glueck 课题组^[3a]首次实现了膦氢与不饱和烯炔的不对称 1,4-加成反应. 他们使用 (*R,R*)-Me-Duphos 配体与 Pt 络合得到的化合物催化二取代膦氢与不饱和羧基烯炔的不对称加成反应, 得到了含磷或碳手性中心的膦化合物, 但对映选择性较低, 只有 27% *ee* 值. 此后各种有机小分子催化剂^[4a~4c,4g]和金属催化剂(钯^[4h~4i,4k,4s]、锌^[4f,4n]、铝^[4q]、铜^[4t])被应用于这一反应中, 取得良好至优异的立体选择性.

我们课题组^[5a]于 2010 年实现了 Pincer 钯催化剂催化二芳基膦氢与 α,β -不饱和烯酮的不对称加成反应, 此后这一催化剂被用于其他类型的缺电子烯炔的氢膦化反应中, 取得了不错的结果^[5]. 但所涉及的底物都是链状烯炔, 而环状烯炔^[4g]与芳基膦氢的不对称加成较少被报道, 最近, 汪君课题组^[6]实现了钯/双膦配体催化二芳基膦氢对苯并杂原子降冰片烯的不对称膦氢化反应, 取得了优异的立体选择性. 2006 年, Hayashi 课题组^[7]利用手性二烯/铑配合物, 实现了萘醌单酮底物与芳基硼酸的 1,4-不对称加成反应, 生成产物的对映选择性高达 99%. 结合之前的研究工作, 我们研究了 Pincer 钯络合物催化二芳基膦氢与萘醌单酮底物的不对称 1,4-加成反应, 取得了中等到良好的立体选择性.

2 结果与讨论

2.1 不对称加成反应条件的优化

以萘醌单酮(**1a**) (1.2 equiv.)、二苯基膦氢(**2a**) (1.0

* Corresponding authors. E-mail: fhxiao@sit.edu.cn; duanwl@yzu.edu.cn

Receive May 11, 2019; revised August 29, 2019; published online September 13, 2019.

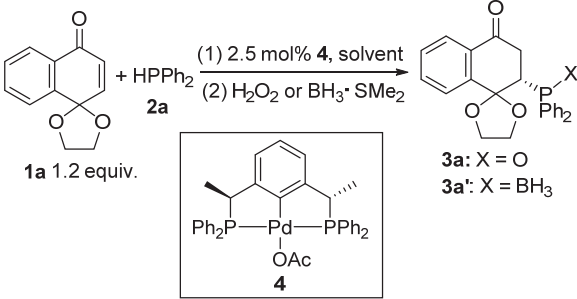
Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21472218, 21672183).

国家自然科学基金(Nos. 21472218, 21672183)资助项目.

equiv.)作为底物合成手性膦化合物(**3a** 或 **3a'**), 采用 2.5 mol%的 Pincer 钯 **4** 作为催化剂, 对反应条件进行初步探究(表 1). 首先对常规溶剂进行了筛选. 从表 1 可以看出, 室温条件下反应时间 6 h, 在各种溶剂中反应都得到了较高收率的产物(Entries 1~4), 并且发现在以甲苯作为溶剂时, 取得了 58%的 *ee* 值(Entry 4). 随后, 降低反应温度发现, 目标产物的 *ee* 值得到一定提高, $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, *ee* 值为 76% (Entries 7, 8), 但当温度为 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 目标产物的产率和 *ee* 值下降, 只有 50%的产率和 60% *ee* 值(Entry 9). 由于三价膦产物易被氧化, 加成反应结束后, 加入 30%双氧水或硼烷二甲硫醚来保护(Entries 7, 8), 发现两者之间获得的目标产物的产率和 *ee* 值基本一致. 最终确定反应条件是: 催化剂为 2.5 mol%的 **4**, 底物萘醌单酮与二苯基膦氢的物质的量比为 1:1.2, 甲苯作为溶剂, 反应温度为 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, 反应时间为 21 h, 以硼烷二甲硫醚来对三价膦产物进行保护处理.

表 1 反应条件的优化

Table 1 Optimization of the reaction conditions



Entry	Product	Time/h	Temp./ $^{\circ}\text{C}$	Solvent	Yield ^a /%	<i>ee</i> ^b /%
1	3a	6	25	THF	87	36
2	3a	6	25	Toluene	87	58
3	3a	6	25	DCM	80	22
4	3a	6	25	<i>t</i> -AmylOH	87	58
5	3a	21	0	Toluene	96	61
6	3a	21	-20	Toluene	98	67
7	3a	21	-30	Toluene	95	76
8	3a'	21	-30	Toluene	96	76
9	3a	21	-40	Toluene	50	60

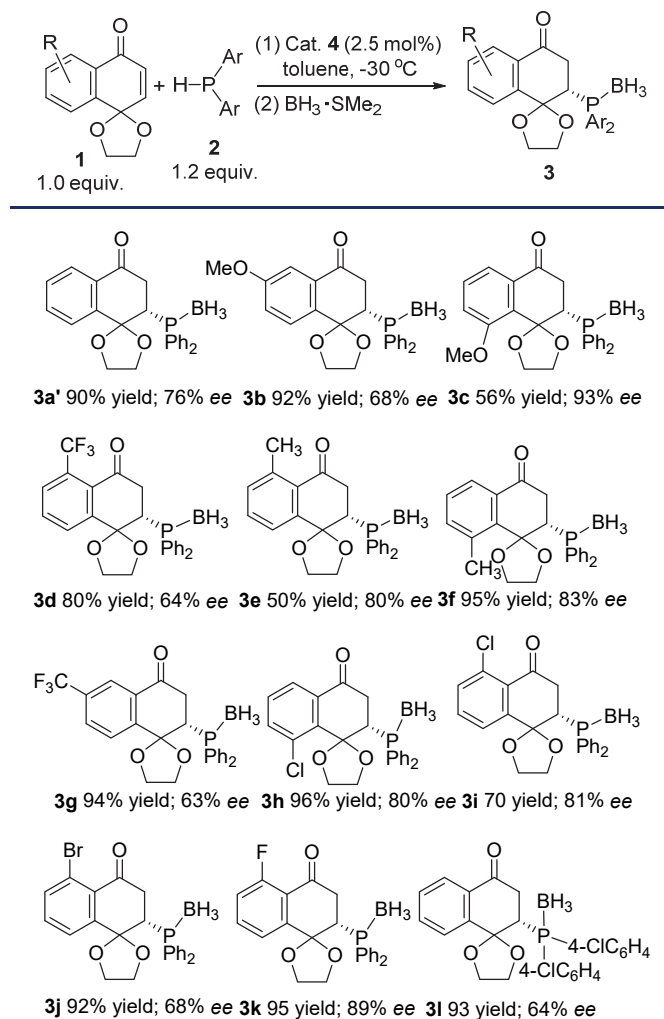
^a Isolated yields. ^b The *ee* value was determined with chiral HPLC using hexane/*i*-propanol.

2.2 底物普适性考察

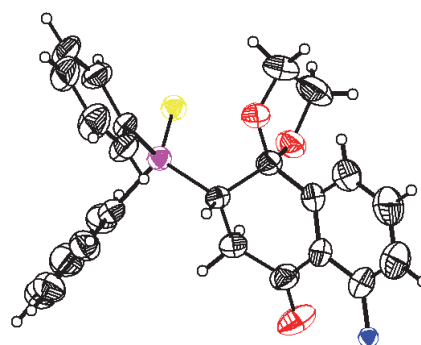
在上述优化条件下, 对反应底物范围进行了拓展, 实验结果见表 1. 研究表明, 在底物的萘环上多个位置, 可以容忍各种供电子及吸电子基团, 例如甲氧基、甲基、三氟甲基、氟、氯、溴. 所得产物的对映选择性最高达 93% *ee* (**3c**). 当使用带有吸电子基团的二(4-氯芳基)膦氢为亲核试剂时, 产物对映选择性略有下降(64% *ee*, **3l**). 产物的绝对构型通过 X-ray 单晶衍射分析推断为 *S* (图 1, 磷氧化物 **3k'**, CCDC 1978655).

表 1 底物扩展^{a,b}

Table 1 Substrate scope



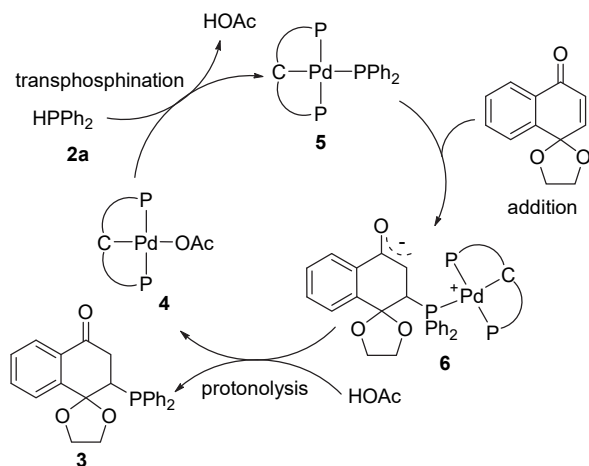
^a Isolated yields. ^b The *ee* value was determined with chiral HPLC using hexane/*i*-propanol.

图 1 产物 **3k'** 的单晶衍射图Figure 1 X-ray structure of the phosphine oxide **3k'**

2.3 反应机理

在先前研究结果的基础上^[5a], 提出了该反应的可能催化过程. 首先, 手性 Pincer-Pd 催化剂 **4** 与二苯基膦氢反应, 生成二苯基膦钯活性中间体 **5** 和 HOAc, 随后中间体 **5** 进攻萘醌单酮的 β 位, 得到中间体 **6**. 中间体 **6**

与反应体系里的 HOAc 作用质子解得到手性产物 **3**, 同时再生手性 Pincer-Pd 催化剂 **4** (Scheme 1).



图式 1 可能的催化循环
Scheme 1 Proposed catalytic cycle

3 结论

综上所述, 探索了在手性 Pincer-Pd 催化下, 通过 1,4 不对称加成反应合成含磷手性化合物. 研究了二芳基膦氢对萘醌单酮底物的加成反应, 以中等到良好的产率和对映选择性得到手性磷化合物, 进一步拓宽了 Pincer-Pd 催化剂的底物应用范围.

4 实验部分

4.1 仪器与试剂

^1H NMR 和 ^{13}C NMR 使用 Agilent 400-MR DD2 和 Bruker AV-600 核磁共振仪测试; 产物对映选择性使用 Waters 高效液相色谱仪测定; 高分辨质谱使用 UHR-TOF maXis 超高分辨飞行时间质谱仪测定; 单晶 X-ray 在扬州大学瘦西湖校区新化馆晶体分析中心检测.

4.2 实验方法

4.2.1 不饱和萘醌单酮的合成

在氮气气氛下, 将芳基酚加入 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 的 $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ (2.2 equiv., 33.0 mmol) 的乙二醇 (110 mL) 和乙腈 (34 mL) 混合溶液. 反应在室温搅拌 3 h, 随后加入饱和碳酸氢钠水溶液淬灭, 二氯甲烷萃取. 有机相用饱和食盐水洗涤, 无水硫酸钠干燥, 减压条件下浓缩. 粗产品用硅胶柱色谱纯化得到原料 **1**^[6].

4*H*-螺环[萘-1,2'-[1,3]二氧环烷]-4-酮(**1a**)^[7]: 产率 30%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.04 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 7.67~7.57 (m, 2H), 7.49 (ddd, $J=8.4, 5.8, 2.6$ Hz, 1H), 6.83 (d, $J=10.4$ Hz, 1H), 6.35 (d, $J=10.4$ Hz, 1H), 4.41~4.32 (m, 2H), 4.32~4.22 (m, 2H).

6'-甲氧基-4*H*-螺环[萘-1,2'-[1,3]二氧环烷]-4-酮(**1b**)^[7]: 产率 75%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.56~7.47 (m, 2H), 7.15 (dd, $J=8.7, 2.8$ Hz, 1H), 6.82 (dd, $J=10.3, 1.1$ Hz, 1H), 6.33 (dd, $J=10.3, 1.1$ Hz, 1H), 4.37~4.32 (m, 2H), 4.28~4.22 (m, 2H), 3.86 (s, 3H).

8'-甲氧基-4*H*-螺环[萘-1,2'-[1,3]二氧环烷]-4-酮(**1c**)^[7]: 产率 66%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.71 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 7.44 (t, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.16 (d, $J=8.3$ Hz, 1H), 6.72 (d, $J=10.3$ Hz, 1H), 6.29 (d, $J=10.3$ Hz, 1H), 4.43~4.37 (m, 2H), 4.28~4.22 (m, 2H), 3.91 (s, 3H).

5'-三氟甲基-4*H*-螺环[萘-1,2'-[1,3]二氧环烷]-4-酮(**1d**): 产率 50%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.87 (dd, $J=14.2, 7.9$ Hz, 1H), 7.70 (t, $J=7.9$ Hz, 1H), 6.79 (d, $J=10.5$ Hz, 1H), 6.36 (d, $J=10.3$ Hz, 1H), 4.40~4.34 (m, 1H), 4.31~4.25 (m, 1H); ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ : 182.1, 143.6, 140.3, 132.4 (d, $J=31.5$ Hz), 131.0, 129.9, 129.5, 128.8 (d, $J=7.2$ Hz), 128.6 (d, $J=2.4$ Hz), 123.3 (d, $J=273$ Hz), 99.9, 66.0. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{F}_3\text{O}_3\text{Na}(\text{M}+\text{Na})^+$ 293.0401, found 293.0403.

8'-甲基-4*H*-螺环[萘-1,2'-[1,3]二氧环烷]-4-酮(**1e**): 产率 35%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.53~7.44 (m, 2H), 7.27 (d, $J=6.5$ Hz, 1H), 6.75 (d, $J=10.3$ Hz, 1H), 6.27 (d, $J=10.3$ Hz, 1H), 4.38~4.31 (m, 2H), 4.29~4.22 (m, 2H), 2.70 (s, 3H); ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ : 184.4, 141.8, 138.6, 137.0, 135.5, 132.1, 129.4, 126.8, 124.9, 101.7, 65.0, 20.2. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Na}(\text{M}+\text{Na})^+$ 239.0683, found 239.0682.

5'-甲基-4*H*-螺环[萘-1,2'-[1,3]二氧环烷]-4-酮(**1f**): 产率 39%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.98 (d, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.44~7.35 (m, 2H), 6.85 (d, $J=10.3$ Hz, 1H), 6.32 (d, $J=10.3$ Hz, 1H), 4.39 (m, 2H), 4.34 (m, 2H), 2.48 (s, 3H); ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ : 186.2, 142.2, 141.0, 140.2, 133.3, 132.4, 130.4, 128.7, 124.9, 100.5, 65.8, 23.2. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Na}(\text{M}+\text{Na})^+$ 239.0683, found 239.0683.

6'-三氟甲基-4*H*-螺环[萘-1,2'-[1,3]二氧环烷]-4-酮(**1g**): 产率 37%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.16 (d, $J=8.3$ Hz, 1H), 7.85 (s, 1H), 7.74 (d, $J=8.2$ Hz, 1H), 6.89 (d, $J=10.3$ Hz, 1H), 6.40 (d, $J=10.2$ Hz, 1H), 4.44~4.38 (m, 2H), 4.34~4.26 (m, 2H); ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ : 182.9, 143.1, 141.4, 134.7 (q, $J_{\text{CF}}=32.9$ Hz), 133.1, 128.5, 127.0, 126.2 (q, $J_{\text{CF}}=4.5$ Hz), 124.1 (q, $J_{\text{CF}}=3.0$ Hz), 123.4 (q, $J_{\text{CF}}=271$ Hz), 99.4, 66.0. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{F}_3\text{O}_3\text{Na}(\text{M}+\text{Na})^+$ 293.0401, found

293.0389.

8'-氯-4*H*-螺环[萘-1,2'-[1,3]二氧杂环]-4-酮(**1h**): 产率 49%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.62~7.45 (m, 3H), 6.75 (d, *J*=10.4 Hz, 1H), 6.32 (d, *J*=10.5 Hz, 1H), 4.38~4.30 (m, 2H), 4.30~4.22 (m, 2H); ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ: 182.6, 143.7, 140.3, 134.0, 133.2, 132.9, 130.2, 127.3, 125.8, 99.9, 65.9. HRMS (ESI) calcd for C₁₂H₉ClO₃Na (M+Na)⁺ 259.0137, found 259.0137.

5'-氯-4*H*-螺环[萘-1,2'-[1,3]二氧杂环]-4-酮(**1i**): 产率 46%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.60~7.44 (m, 3H), 6.80~6.70 (m, 1H), 6.38~6.28 (m, 1H), 4.34 (t, *J*=3.5 Hz, 2H), 4.30~4.21 (m, 2H); ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ: 182.6, 143.7, 140.3, 134.0, 133.2, 132.9, 130.2, 127.3, 125.8, 99.9, 65.9. HRMS (ESI) calcd for C₁₂H₉ClO₃Na (M+Na)⁺ 259.0137, found 259.0131.

5'-溴-4*H*-螺环[萘-1,2'-[1,3]二氧杂环]-4-酮(**1j**): 产率 64%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.75 (d, *J*=8.0 Hz, 1H), 7.61 (d, *J*=7.8 Hz, 1H), 7.40 (d, *J*=7.9 Hz, 1H), 6.75 (d, *J*=10.3 Hz, 1H), 6.35 (d, *J*=10.4 Hz, 1H), 4.40~4.30 (m, 2H), 4.26 (m, 2H); ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ: 182.6, 143.9, 140.3, 136.8, 133.0, 129.9, 128.3, 126.5, 121.4, 99.9, 65.9. HRMS (ESI) calcd for C₁₂H₉BrO₃Na (M+Na)⁺ 302.9632, found 302.9635.

5'-氟-4*H*-螺环[萘-1,2'-[1,3]二氧杂环]-4-酮(**1k**): 产率 53%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.58 (m, 1H), 7.42 (d, *J*=8.1 Hz, 1H), 7.17 (t, *J*=9.4 Hz, 1H), 6.76 (d, *J*=10.4 Hz, 1H), 6.28 (d, *J*=10.3 Hz, 1H), 4.40~4.31 (m, 2H), 4.30~4.21 (m, 2H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 182.18, 161.2 (d, *J*_{CF}=264.8 Hz), 143.1, 141.1, 134.5 (d, *J*_{CF}=10.1 Hz), 129.7, 122.7 (d, *J*_{CF}=4.0 Hz), 118.0 (d, *J*_{CF}=21.6 Hz), 99.6, 65.9, 53.4. HRMS (ESI) calcd for C₁₂H₉FO₃Na (M+Na)⁺ 243.0433, found 243.0431.

4.2.2 钨催化的二芳基膦氢对不饱和萘醌单酮的不对称共轭加成反应

将取代萘醌单酮 **1** (0.10 mmol)和 Pincer-PdOAc 催化剂(1.8 mg, 2.5 μmol)置于反应瓶中, 氮气保护下加入 2 mL 甲苯, 置于设置好温度的低温循环仪中. 然后加入二苯基膦氢(23.0 mg, 0.12 mmol), 于 -30 °C 下反应 21 h, 加入 BH₃·SMe₂ (2 mol·L⁻¹ in THF, 0.1 mL)淬灭, 继续搅拌 6 h, 硅藻土过滤, 得粗产物. 用 2 mL 二氯甲烷溶解, 厚硅胶制备板层析分离 [*V*(石油醚): *V*(乙酸乙酯)=2:1]得产物 **3**.

(*S*)-2-二苯膦基-2,3-二氢-4*H*-螺环[萘-1,2'-[1,3]二氧杂环]-4-酮, 硼烷络合物(**3a'**): 白色固体, 产率 90%, *ee* 76%. HPLC: Daicel Chiralpak IC3, *V*(hexane)/*V*(2-

propanol)=70/30, flow rate 1.0 mL/min. *t*=20.6 min [(*S*)-enantiomer], 31.6 min [(*R*)-enantiomer]. [*α*]_D²⁵+113 (*c* 0.10, DCM). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.93 (dd, *J*=10.5, 7.8 Hz, 2H), 7.76 (dd, *J*=10.2, 7.6 Hz, 2H), 7.51~7.34 (m, 8H), 7.32~7.27 (m, 2H), 4.77 (t, *J*=7.2 Hz, 1H), 3.89 (q, *J*=6.1 Hz, 1H), 3.82~3.74 (m, 2H), 3.57~3.45 (m, 1H), 2.30~2.15 (m, 2H), 0.87 (br, 3H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 194.7 (d, *J*_{CP}=9.8 Hz), 143.2 (d, *J*_{CP}=5.3 Hz), 133.8, 133.3, 132.9 (d, *J*_{CP}=9.3 Hz), 132.6 (d, *J*_{CP}=8.7 Hz), 131.2 (d, *J*_{CP}=2.1 Hz), 131.1 (d, *J*_{CP}=2.3 Hz), 129.4 (d, *J*_{CP}=15.2 Hz), 128.9 (d, *J*_{CP}=9.8 Hz), 128.7 (d, *J*_{CP}=5.7 Hz), 128.3 (d, *J*_{CP}=10.2 Hz), 127.3, 126.5 (d, *J*_{CP}=56.1 Hz), 124.0, 106.9, 66.3, 64.1, 40.1 (d, *J*_{CP}=31.7 Hz), 37.5 (d, *J*_{CP}=2.0 Hz); ³¹P NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 17.2. HRMS (ESI) calcd for C₂₇H₂₁O₃PBNa (M+Na)⁺ 425.1453, found 425.1455.

(*S*)-2-二苯膦基-6-甲氧基-2,3-二氢-4*H*-螺环[萘-1,2'-[1,3]二氧杂环]-4-酮, 硼烷络合物(**3b**): 白色固体, 产率 92%, *ee* 68%. HPLC: Daicel Chiralpak AD-H, *V*(hexane)/*V*(2-propanol)=90/10, flow rate 1.0 mL/min. *t*=34.8 min [(*S*)-enantiomer], 71.2 min [(*R*)-enantiomer]. [*α*]_D²⁵+95 (*c* 0.11, DCM). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.91~7.82 (m, 2H), 7.78~7.67 (m, 2H), 7.50~7.34 (m, 7H), 7.30 (d, *J*=8.6 Hz, 1H), 7.07 (dd, *J*=8.6, 2.7 Hz, 1H), 4.04~3.92 (m, 2H), 3.82 (s, 3H), 3.80~3.77 (m, 1H), 3.77~3.71 (m, 2H), 3.28 (ddd, *J*=17.7, 9.5, 7.9 Hz, 1H), 2.73 (ddd, *J*=18.1, 13.1, 5.1 Hz, 1H), 0.84 (br, 3H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 194.6 (d, *J*_{CP}=9.6 Hz), 160.3, 135.9 (d, *J*_{CP}=4.8 Hz), 132.9 (d, *J*_{CP}=9.2 Hz), 132.8, 132.6 (d, *J*_{CP}=8.6 Hz), 131.2 (d, *J*_{CP}=2.3 Hz), 131.1 (d, *J*_{CP}=2.4 Hz), 128.8 (d, *J*_{CP}=9.8 Hz), 128.64 (d, *J*_{CP}=4.5 Hz), 128.58 (d, *J*_{CP}=2.7 Hz), 128.2 (d, *J*_{CP}=10.0 Hz), 125.9, 121.4, 109.5, 107.0, 66.0, 64.1, 55.6, 41.0 (d, *J*_{CP}=31.5 Hz), 37.6 (d, *J*_{CP}=2.3 Hz); ³¹P NMR (263 MHz, CDCl₃) δ: 16.1. HRMS (ESI) calcd for C₂₈H₂₆BO₄PBNa (M+Na)⁺ 455.1559, found 455.1563.

(*S*)-2-二苯膦基-8-甲氧基-2,3-二氢-4*H*-螺环[萘-1,2'-[1,3]二氧杂环]-4-酮, 硼烷络合物(**3c**): 白色固体, 产率 56%, *ee* 93%. HPLC: Daicel Chiralpak AD-H, *V*(hexane)/*V*(2-propanol)=90/10, flow rate 1.0 mL/min. *t*=13.5 min [(*R*)-enantiomer], 23.8 min [(*S*)-enantiomer]. [*α*]_D²⁵+97 (*c* 0.11, DCM). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.92~7.82 (m, 2H), 7.78~7.68 (m, 2H), 7.48~7.34 (m, 7H), 7.30 (d, *J*=8.5 Hz, 1H), 7.07 (dd, *J*=8.6, 2.8 Hz, 1H), 4.04~3.91 (m, 2H), 3.81 (s, 3H), 3.79~3.70 (m,

3H), 3.27 (ddd, $J=17.7, 9.5, 7.8$ Hz, 1H), 2.73 (ddd, $J=18.2, 13.2, 5.1$ Hz, 1H), 1.01 (br, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 194.6 (d, $J_{\text{CP}}=9.5$ Hz), 160.3, 136.0 (d, $J_{\text{CP}}=5.0$ Hz), 133.0 (d, $J_{\text{CP}}=9.3$ Hz), 132.8, 132.6 (d, $J_{\text{CP}}=8.6$ Hz), 131.2 (d, $J_{\text{CP}}=2.3$ Hz), 131.1 (d, $J_{\text{CP}}=2.4$ Hz), 129.0, 128.8 (d, $J_{\text{CP}}=9.8$ Hz), 128.6 (d, $J_{\text{CP}}=8.4$ Hz), 128.2 (d, $J_{\text{CP}}=10.2$ Hz), 125.9, 121.4, 109.5, 107.0, 66.0, 64.1, 55.6, 41.0 (d, $J_{\text{CP}}=31.5$ Hz), 37.6 (d, $J_{\text{CP}}=2.3$ Hz); ^{31}P NMR (263 MHz, CDCl_3) δ : 15.9. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{BO}_4\text{PBNa}$ ($\text{M} + \text{Na}$) $^+$ 455.1559, found 455.1555.

(*S*)-2-二苯膦基-5-三氟甲基-2,3-二氢-4*H*-螺环-[蔡-1,2'-[1,3]二氧杂环]-4-酮, 硼烷络合物(**3d**): 白色固体, 产率 80%, *ee* 64%. HPLC: Daicel Chiralpak AD-H, $V(\text{hexane})/V(2\text{-propanol})=90/10$, flow rate 1.0 mL/min. $t=29.1$ min [(*R*)-enantiomer], 32.2 min [(*S*)-enantiomer]. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 85$ (c 0.11, DCM). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.80~7.75 (m, 2H), 7.73 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.68~7.62 (m, 2H), 7.59~7.52 (m, 2H), 7.43~7.30 (m, 6H), 3.95~3.89 (m, 2H), 3.88~3.82 (m, 1H), 3.69 (ddd, $J=13.1, 9.3, 7.2$ Hz, 1H), 3.65~3.60 (m, 1H), 3.12 (ddd, $J=18.2, 12.0, 9.3$ Hz, 1H), 2.55 (dt, $J=18.2, 7.5$ Hz, 1H), 1.00 (br, 3H) ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 193.0 (d, $J_{\text{CP}}=7.7$ Hz), 145.2 (d, $J_{\text{CP}}=8.0$ Hz), 132.84, 132.77 (d, $J_{\text{CP}}=2.3$ Hz), 132.70, 132.3, 131.5 (q, $J_{\text{CF}}=2.3$ Hz), 131.3 (d, $J_{\text{CP}}=2.3$ Hz), 129.1, 129.0, 128.9 (d, $J_{\text{CP}}=55.1$ Hz), 128.5 (d, $J_{\text{CP}}=9.2$ Hz), 128.4 (d, $J_{\text{CP}}=55.1$ Hz), 128.3 (q, $J_{\text{CF}}=5.7$ Hz), 127.3, 123.2 (q, $J_{\text{CF}}=274.3$ Hz), 106.5, 66.6, 64.5, 39.1 (d, $J_{\text{CP}}=32.0$ Hz), 37.8 (d, $J_{\text{CP}}=2.2$ Hz); ^{31}P NMR (263 MHz, CDCl_3) δ : 16.2; ^{19}F NMR (565 MHz, CDCl_3) δ : -59.1. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{F}_3\text{O}_3\text{PBNa}$ ($\text{M} + \text{Na}$) $^+$ 493.1327, found 493.1343.

(*S*)-2-二苯膦基-5-甲基-2,3-二氢-4*H*-螺环-[蔡-1,2'-[1,3]二氧杂环]-4-酮, 硼烷络合物(**3e**): 白色固体, 产率 50%, *ee* 80%. HPLC: Daicel Chiralpak AD-H, $V(\text{hexane})/V(2\text{-propanol})=90/10$, flow rate 1.0 mL/min. $t=24.3$ min [(*R*)-enantiomer], 29.8 min [(*S*)-enantiomer]. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 112$ (c 0.10, DCM). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.85~7.76 (m, 2H), 7.74~7.61 (m, 3H), 7.46~7.34 (m, 5H), 7.32~7.26 (m, 3H), 4.13 (tt, $J=6.8, 3.2$ Hz, 1H), 4.04 (q, $J=8.0$ Hz, 1H), 3.79 (q, $J=7.6$ Hz, 1H), 3.63 (tt, $J=11.9, 6.6$ Hz, 1H), 3.53 (td, $J=7.8, 4.3$ Hz, 1H), 3.22 (ddd, $J=17.6, 8.9, 5.1$ Hz, 1H), 2.97 (ddd, $J=24.2, 17.7, 6.4$ Hz, 1H), 2.38 (d, $J=7.0$ Hz, 3H), 0.82 (br, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 196.2 (d, $J_{\text{CP}}=9.9$ Hz), 144.3 (d, $J_{\text{CP}}=5.6$ Hz),

133.0 (d, $J_{\text{CP}}=45.0$ Hz) 132.74 (d, $J_{\text{CP}}=4.1$ Hz), 132.67 (d, $J_{\text{CP}}=3.3$ Hz), 132.3, 131.5, 131.14 (d, $J_{\text{CP}}=2.3$ Hz), 130.97 (d, $J_{\text{CP}}=2.4$ Hz), 130.90 (d, $J_{\text{CP}}=2.3$ Hz), 130.8 (d, $J_{\text{CP}}=2.4$ Hz), 128.79 (d, $J_{\text{CP}}=9.8$ Hz), 128.62 (d, $J_{\text{CP}}=10.4$ Hz), 128.2 (d, $J_{\text{CP}}=10.2$ Hz), 127.5 (d, $J_{\text{CP}}=99.1$ Hz), 121.3, 107.1, 66.3, 63.7, 39.4 (d, $J_{\text{CP}}=32.0$ Hz), 38.2 (d, $J_{\text{CP}}=1.7$ Hz); ^{31}P NMR (263 MHz, CDCl_3) δ : 18.36. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{PBNa}$ ($\text{M} + \text{Na}$) $^+$ 439.1610, found 439.1609.

(*S*)-2-二苯膦基-8-甲基-2,3-二氢-4*H*-螺环-[蔡-1,2'-[1,3]二氧杂环]-4-酮, 硼烷络合物(**3f**): 白色固体, 产率 95%, *ee* 83%. HPLC: Daicel Chiralpak AD-H, $V(\text{hexane})/V(2\text{-propanol})=90/10$, flow rate 1.0 mL/min. $t=25.2$ min [(*S*)-enantiomer], 44.4 min [(*R*)-enantiomer]. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 113$ (c 0.10, DCM). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.95~7.82 (m, 3H), 7.80~7.68 (m, 3H), 7.41~7.32 (m, 8H), 7.30~7.21 (m, 2H), 4.06~3.92 (m, 2H), 3.87~3.73 (m, 1H), 3.72~3.61 (m, 2H), 3.39 (dt, $J=14.1, 8.7$ Hz, 1H), 3.31~3.16 (m, 2H), 2.60~2.48 (m, 3H), 0.84 (br, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 196.2 (d, $J_{\text{CP}}=10.1$ Hz), 144.3 (d, $J_{\text{CP}}=5.7$ Hz), 132.9 (d, $J_{\text{CP}}=35.1$ Hz) 132.74 (d, $J_{\text{CP}}=3.6$ Hz), 132.67 (d, $J_{\text{CP}}=3.3$ Hz), 132.3, 131.5, 131.14 (d, $J_{\text{CP}}=2.4$ Hz), 130.97 (d, $J_{\text{CP}}=2.4$ Hz), 130.90 (d, $J_{\text{CP}}=2.1$ Hz), 130.77 (d, $J_{\text{CP}}=2.4$ Hz), 128.8 (d, $J_{\text{CP}}=9.8$ Hz), 128.6 (d, $J_{\text{CP}}=9.6$ Hz), 128.2 (d, $J_{\text{CP}}=10.4$ Hz), 127.5 (d, $J_{\text{CP}}=99.1$ Hz), 121.4, 107.1 (d, $J_{\text{CP}}=2.0$ Hz), 66.3, 63.7, 39.6 (d, $J_{\text{CP}}=32.0$ Hz), 38.2 (d, $J_{\text{CP}}=1.8$ Hz); ^{31}P NMR (263 MHz, CDCl_3) δ : 15.5. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{PBNa}$ ($\text{M} + \text{Na}$) $^+$ 439.1610, found 439.1606.

(*S*)-2-二苯膦基-6-三氟甲基-2,3-二氢-4*H*-螺环-[蔡-1,2'-[1,3]二氧杂环]-4-酮, 硼烷络合物(**3g**): 白色固体, 产率 94%, *ee* 63%. HPLC: Daicel Chiralpak AD-H, $V(\text{hexane})/V(2\text{-propanol})=90/10$, flow rate 1.0 mL/min. $t=22.9$ min [(*R*)-enantiomer], 30.7 min [(*S*)-enantiomer]. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 99$ (c 0.10, DCM). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.80~7.75 (m, 2H), 7.73 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.68~7.62 (m, 2H), 7.59~7.52 (m, 2H), 7.43~7.30 (m, 6H), 3.95~3.89 (m, 2H), 3.88~3.82 (m, 1H), 3.69 (ddd, $J=13.1, 9.3, 7.2$ Hz, 1H), 3.65~3.60 (m, 1H), 3.12 (ddd, $J=18.2, 12.0, 9.3$ Hz, 1H), 2.55 (dt, $J=18.2, 7.5$ Hz, 1H), 1.00 (br, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 193.6 (d, $J_{\text{CP}}=8.0$ Hz), 143.6 (d, $J_{\text{CP}}=4.5$ Hz), 134.9 (q, $J_{\text{CF}}=3.0$ Hz), 134.1, 133.0 (d, $J_{\text{CP}}=9.2$ Hz), 132.5 (d, $J_{\text{CP}}=8.0$ Hz), 131.38 (d, $J_{\text{CP}}=3.5$ Hz), 131.36 (d, $J_{\text{CP}}=2.2$ Hz), 129.0 (d, $J_{\text{CP}}=9.2$ Hz), 128.5 (d, $J_{\text{CP}}=56.3$ Hz), 128.4 (d, $J_{\text{CP}}=10.4$ Hz),

127.9, 127.8 (d, $J_{\text{CP}}=55.1$ Hz), 126.1 (q, $J_{\text{CF}}=4.7$ Hz), 123.4 (q, $J_{\text{CF}}=271.6$ Hz), 121.5 (q, $J_{\text{CF}}=3.5$ Hz), 106.4, 66.1, 64.8, 40.6 (d, $J_{\text{CP}}=32.1$ Hz), 37.5 (d, $J_{\text{CP}}=2.2$ Hz); ^{31}P NMR (263 MHz, CDCl_3) δ : 18.05; ^{19}F NMR (565 MHz, CDCl_3) δ : -63.1. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{F}_3\text{O}_3\text{PBNa}$ ($\text{M}+\text{Na}$) $^+$ 493.1327, found 493.1329.

(*S*)-2-二苯膦基-8-氯-2,3-二氢-4*H*-螺环-[蔡-1,2'-[1,3]二氧杂环]-4-酮, 硼烷络合物(**3h**): 白色固体, 产率 96%, *ee* 80%. HPLC: Daicel Chiralpak AD-H, $V(\text{hexane})/V(2\text{-propanol})=90/10$, flow rate 1.0 mL/min. $t=35.7$ min [(*S*)-enantiomer], 52.2 min [(*R*)-enantiomer]. $[\alpha]_{\text{D}}^{25}+142$ (c 0.10, DCM). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.88~7.81 (m, 2H), 7.75~7.68 (m, 2H), 7.54~7.31 (m, 9H), 4.08~3.96 (m, 2H), 3.89 (dt, $J=9.4, 6.5$ Hz, 1H), 3.77~3.63 (m, 2H), 3.24 (dt, $J=18.4, 10.5$ Hz, 1H), 2.54 (ddd, $J=18.5, 7.2, 6.4$ Hz, 1H), 0.87 (br, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 192.8 (d, $J_{\text{CP}}=10.3$ Hz), 145.9 (d, $J_{\text{CP}}=5.7$ Hz), 134.3, 133.0, 132.9, 132.8 (d, $J_{\text{CP}}=8.0$ Hz), 132.7 (d, $J_{\text{CP}}=9.1$ Hz), 131.5 (d, $J_{\text{CP}}=2.4$ Hz), 131.2 (d, $J_{\text{CP}}=2.4$ Hz), 129.3 (d, $J_{\text{CP}}=12.5$ Hz), 129.0 (d, $J_{\text{CP}}=9.2$ Hz), 128.62 (d, $J_{\text{CP}}=68.8$ Hz), 128.55 (d, $J_{\text{CP}}=66.5$ Hz), 128.48 (d, $J_{\text{CP}}=10.4$ Hz), 122.2, 106.6, 66.7, 64.1, 39.3 (d, $J_{\text{CP}}=32.1$ Hz), 38.1 (d, $J_{\text{CP}}=2.3$ Hz); ^{31}P NMR (263 MHz, CDCl_3) δ : 15.5. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{ClO}_3\text{PBNa}$ ($\text{M}+\text{Na}$) $^+$ 459.1063, found 459.1063.

(*S*)-2-二苯膦基-5-氯-2,3-二氢-4*H*-螺环-[蔡-1,2'-[1,3]二氧杂环]-4-酮, 硼烷络合物(**3i**): 白色固体, 产率 70%, *ee* 81%. HPLC: Daicel Chiralpak AD-H, $V(\text{hexane})/V(2\text{-propanol})=90/10$, flow rate 1.0 mL/min. $t=36.7$ min [(*S*)-enantiomer], 53.7 min [(*R*)-enantiomer]. $[\alpha]_{\text{D}}^{25}+108$ (c 0.10, DCM). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.80~7.75 (m, 2H), 7.73 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.68~7.62 (m, 2H), 7.59~7.52 (m, 2H), 7.43~7.30 (m, 6H), 3.95~3.89 (m, 2H), 3.88~3.82 (m, 1H), 3.69 (ddd, $J=13.1, 9.3, 7.2$ Hz, 1H), 3.65~3.60 (m, 1H), 3.12 (ddd, $J=18.2, 12.0, 9.3$ Hz, 1H), 2.55 (dt, $J=18.2, 7.5$ Hz, 1H), 1.00 (br, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 192.6 (d, $J_{\text{CP}}=10.1$ Hz), 145.7 (d, $J_{\text{CP}}=5.6$ Hz), 134.1, 132.8, 132.7 (d, $J_{\text{CP}}=8.6$ Hz), 132.6 (d, $J_{\text{CP}}=2.0$ Hz), 132.5, 131.3 (d, $J_{\text{CP}}=2.3$ Hz), 131.4 (d, $J_{\text{CP}}=2.4$ Hz), 129.1 (d, $J_{\text{CP}}=12.1$ Hz), 128.9 (d, $J_{\text{CP}}=9.6$ Hz), 128.54 (d, $J_{\text{CP}}=47.9$ Hz), 128.47 (d, $J_{\text{CP}}=47.4$ Hz), 128.2 (d, $J_{\text{CP}}=10.2$ Hz), 122.1, 106.5, 66.6, 64.0, 39.2 (d, $J_{\text{CP}}=31.8$ Hz), 37.9 (d, $J_{\text{CP}}=2.0$ Hz); ^{31}P NMR (263 MHz, CDCl_3) δ : 15.5. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{ClO}_3\text{PBNa}$ ($\text{M}+\text{Na}$) $^+$ 459.1063, found 459.1073.

(*S*)-2-二苯膦基-5-溴-2,3-二氢-4*H*-螺环-[蔡-1,2'-[1,3]二氧杂环]-4-酮, 硼烷络合物(**3j**): 白色固体, 产率 92%, *ee* 68%. HPLC: Daicel Chiralpak AD-H, $V(\text{hexane})/V(2\text{-propanol})=90/10$, flow rate 1.0 mL/min. $t=43.5$ min [(*S*)-enantiomer], 60.3 min [(*R*)-enantiomer]. $[\alpha]_{\text{D}}^{25}+150$ (c 0.10, DCM). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.80~7.75 (m, 2H), 7.73 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.68~7.62 (m, 2H), 7.59~7.52 (m, 2H), 7.43~7.30 (m, 6H), 3.95~3.89 (m, 2H), 3.88~3.82 (m, 1H), 3.69 (ddd, $J=13.1, 9.3, 7.2$ Hz, 1H), 3.65~3.60 (m, 1H), 3.12 (ddd, $J=18.2, 12.0, 9.3$ Hz, 1H), 2.55 (dt, $J=18.2, 7.5$ Hz, 1H), 1.00 (br, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 192.9 (d, $J_{\text{CP}}=10.4$ Hz), 145.9 (d, $J_{\text{CP}}=5.6$ Hz), 136.1, 132.9, 132.7 (d, $J_{\text{CP}}=8.6$ Hz), 132.6 (d, $J_{\text{CP}}=9.3$ Hz), 131.3 (d, $J_{\text{CP}}=2.1$ Hz), 131.1 (d, $J_{\text{CP}}=2.3$ Hz), 130.5 (d, $J_{\text{CP}}=12.2$ Hz), 128.9 (d, $J_{\text{CP}}=9.8$ Hz), 128.54 (d, $J_{\text{CP}}=46.7$ Hz), 128.46 (d, $J_{\text{CP}}=44.4$ Hz), 122.7, 121.9, 106.4, 66.6, 63.9, 39.1 (d, $J_{\text{CP}}=31.8$ Hz), 37.7 (d, $J_{\text{CP}}=2.0$ Hz); ^{31}P NMR (263 MHz, CDCl_3) δ : 15.6. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{BrO}_3\text{PBNa}$ ($\text{M}+\text{Na}$) $^+$ 503.0558, found 503.0557.

(*S*)-2-二苯膦基-5-氟-2,3-二氢-4*H*-螺环-[蔡-1,2'-[1,3]二氧杂环]-4-酮, 硼烷络合物(**3k**): 白色固体, 产率 95%, *ee* 89%. HPLC: Daicel Chiralpak AD-H, $V(\text{hexane})/V(2\text{-propanol})=90/10$, flow rate 1.0 mL/min. $t=33.8$ min [(*S*)-enantiomer], 54.3 min [(*R*)-enantiomer]. $[\alpha]_{\text{D}}^{25}+70$ (c 0.10, DCM). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.80~7.75 (m, 2H), 7.73 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.68~7.62 (m, 2H), 7.59~7.52 (m, 2H), 7.43~7.30 (m, 6H), 3.95~3.89 (m, 2H), 3.88~3.82 (m, 1H), 3.69 (ddd, $J=13.1, 9.3, 7.2$ Hz, 1H), 3.65~3.60 (m, 1H), 3.12 (ddd, $J=18.2, 12.0, 9.3$ Hz, 1H), 2.55 (dt, $J=18.2, 7.5$ Hz, 1H), 1.00 (br, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 192.3 (d, $J_{\text{CP}}=10.3$ Hz), 161.5 (d, $J_{\text{CF}}=267.4$ Hz), 145.4 (d, $J_{\text{CP}}=5.7$ Hz), 134.9 (d, $J_{\text{CP}}=10.3$ Hz), 132.81, 132.75, 131.5 (d, $J_{\text{CP}}=2.3$ Hz), 131.3 (d, $J_{\text{CP}}=2.4$ Hz), 129.0 (d, $J_{\text{CP}}=9.2$ Hz), 128.8 (d, $J_{\text{CP}}=55.1$ Hz), 128.6 (d, $J_{\text{CP}}=56.1$ Hz), 128.5 (d, $J_{\text{CP}}=10.3$ Hz), 120.3 (d, $J_{\text{CP}}=5.3$ Hz), 119.6 (d, $J_{\text{CP}}=2.3$ Hz), 118.1 (d, $J_{\text{CF}}=20.4$ Hz), 106.6, 66.6, 64.2, 39.9 (d, $J_{\text{CP}}=32.1$ Hz), 38.2 (d, $J_{\text{CP}}=2.3$ Hz); ^{31}P NMR (263 MHz, CDCl_3) δ : 15.5; ^{19}F NMR (565 MHz, CDCl_3) δ : -112.1. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{FO}_3\text{PBNa}$ ($\text{M}+\text{Na}$) $^+$ 443.1359, found 443.1353.

(*S*)-2-[二(对氯苯基)膦基]-2,3-二氢-4*H*-螺环-[蔡-1,2'-[1,3]二氧杂环]-4-酮, 硼烷络合物(**3l**): 白色固体, 产率 93%, *ee* 64%. HPLC: Daicel Chiralpak AD-H, $V(\text{he-}$

xane)/V(2-propanol)=90/10, flow rate 1.0 mL/min. $t=33.8$ min [(S)-enantiomer], 48.0 min [(R)-enantiomer]. $[\alpha]_D^{25} + 75$ (c 0.10, DCM). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.92 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 7.78~7.75 (m, 2H), 7.65~7.62 (m, 2H), 7.58~7.55 (m, 1H), 7.47~7.45 (m, 1H), 7.41~7.34 (m, 5H), 4.08~4.04 (m, 2H), 3.82~3.78 (m, 2H), 3.76~3.72 (m, 1H), 3.34~3.28 (m, 1H), 2.70~2.64 (m, 1H), 1.00 (br, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 194.3 (d, $J_{\text{CP}}=9.9$ Hz), 143.0 (d, $J_{\text{CP}}=5.4$ Hz), 138.3 (d, $J_{\text{CP}}=25.8$ Hz), 134.3 (d, $J_{\text{CP}}=10.2$ Hz), 134.0 (d, $J_{\text{CP}}=4.8$ Hz), 133.9, 131.6, 129.7, 129.5 (d, $J_{\text{CP}}=10.2$ Hz), 128.8 (d, $J_{\text{CP}}=10.7$ Hz), 127.6, 127.2 (d, $J_{\text{CP}}=55.8$ Hz), 126.7 (d, $J_{\text{CP}}=54.8$ Hz), 124.0, 106.9, 66.5, 64.2, 41.0 (d, $J_{\text{CP}}=31.8$ Hz), 37.5 (d, $J_{\text{CP}}=2.7$ Hz); ^{31}P NMR (263 MHz, CDCl_3) δ : 16.0. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{O}_3\text{PBNa}$ ($\text{M}+\text{Na}$) $^+$ 493.0674, found 493.0672.

辅助材料(Supporting Information) 所合成目标化合物的 NMR 图谱. 这些材料可以免费从本刊网站 (<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] (a) Bansal, R. K. In *Topics in Heterocyclic Chemistry*, Vol. 21, Springer, Berlin, **2010**.
(b) Börner, A. *Phosphorus Ligands in Asymmetric Catalysis: Synthesis and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, Vols. 1~3.
(c) Peruzzini, M.; Gonsalvi, L. *Phosphorus Compounds: Advanced Tools in Catalysis and Material Sciences*, Springer, Berlin, **2011**.
(d) Xu, Q.; Zhao, C.; Zhou, Y.; Yin, S.; Han, L. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, 32, 1761 (in Chinese).
(徐清, 赵长秋, 周永波, 尹双凤, 韩立彪, 有机化学, **2012**, 32, 1761.)
- [2] For reviews on catalytic asymmetric synthesis of chiral phosphanes, see:
(a) Glueck, D. S. *Synlett* **2007**, 2627.
(b) Glueck, D. S. *Chem.-Eur. J.* **2008**, 14, 7108.
(c) Harvey, J. S. Gouverneur, V. *Chem. Commun.* **2010**, 7477.
(d) Zhao, D.; Wang, R. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 2095.
(e) Rosenberg, L. *ACS Catal.* **2013**, 3, 2845.
(f) Koshti, V.; Gaikwad, S.; Chikkali, S. H. *Coord. Chem. Rev.* **2014**, 265, 52.
(g) Jonathan, R.; Leung, P.-H. *Chem. Rec.* **2016**, 16, 141.
(h) Pullarkat, S. A. *Synthesis* **2016**, 48, 493.
(i) Li, Z.; Duan, W. *Chin. J. Org. Chem.* **2016**, 36, 1805 (in Chinese).
(李振, 段伟良, 有机化学, **2016**, 36, 1805.)
- [3] For leading examples, see:
(a) Kovacic, I.; Wicht, D. K.; Grewal, N. S.; Glueck, D. S.; Incarvito, C. D.; Guzei, I. A.; Rheingold, A. L. *Organometallics* **2000**, 19, 950.
(b) Scriban, C.; Kovacic, I.; Glueck, D. S. *Organometallics* **2005**, 24, 4871.
(c) Sadow, A. D.; Haller, I.; Fadini, L.; Togni, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 14704.
(d) Butti, P.; Rochat, R.; Sadow, A. D.; Togni, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 4878.
(e) Moncarz, J. R.; Laritcheva, N. F.; Glueck, D. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 13356.
(f) Blank, N. F.; Moncarz, J. R.; Brunner, T. J.; Scriban, C.; Anderson, B. J.; Amir, O.; Glueck, D. S.; Zakharov, L. N.; Golen, J. A.; Incarvito, C. D.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 6847.
(g) Chan, V. S.; Bergman, R. G.; Toste, F. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 15122.
(h) Chan, V. S.; Stewart, I. C.; Bergman, R. G.; Toste, F. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 2786.
(i) Scriban, C.; Glueck, D. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 2788.
(j) Chan, V. S.; Chiu, M.; Bergman, R. G.; Toste, F. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 6021.
(k) Hong, L.; Sun, W.; Liu, C.; Zhao, D.; Wang, R. *Chem. Commun.* **2010**, 2856.
(l) Sun, W.; Hong, L.; Liu, C.; Wang, R. *Org. Lett.* **2010**, 12, 3914.
- [4] For catalytic asymmetric 1,4-addition of substituted phosphines or phosphine oxides to electron-deficient alkenes, see:
(a) Carlone, A.; Bartoli, G.; Bosco, M.; Sambri, L. Melchiorre, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, 4504.
(b) Ibrahim, I.; Rios, R.; Vesely, J.; Hammar, P.; Eriksson, L.; Himo, F.; Córdova, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, 4507.
(c) Bartoli, G.; Bosco, M.; Carlone, A.; Locatelli, M.; Mazzanti, A.; Sambri, L.; Melchiorre, P. *Chem. Commun.* **2007**, 722.
(d) Fu, X.; Jiang, Z.; Tan, C.-H. *Chem. Commun.* **2007**, 5058.
(e) Ibrahim, I.; Hammar, P.; Vesely, J.; Rios, R.; Eriksson, L.; Córdova, A. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, 350, 1875.
(f) Zhao, D.; Mao, L.; Yang, D.; Wang, R. *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 6756.
(g) Wen, S.; Li, L.; Wu, H.; Yu, F.; Liang, X.; Ye, J. *Chem. Commun.* **2010**, 4806.
(h) Huang, Y.; Pullarkat, S. A.; Li, L.; Leung, P.-H. *Chem. Commun.* **2010**, 6950.
(i) Russo, A.; Lattanzi, A. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 6736.
(j) Luo, X.; Zhou, Z.; Li, X.; Liang, X.; Ye, J. *RSC Adv.* **2011**, 1, 698.
(k) Yang, M.-J.; Liu, Y.-J.; Gong, J.-F.; Song, M.-P. *Organometallics* **2011**, 30, 3793.
(l) Huang, Y.; Chew, R. J.; Li, Y.; Pullarkat, S. A.; Leung, P.-H. *Org. Lett.* **2011**, 13, 5862.
(m) Huang, Y.; Pullarkat, S. A.; Li, Y.; Leung, P.-H. *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 2533.
(n) Zhao, D.; Wang, L.; Yang, D.; Zhang, Y.; Wang, R. *Chem.-Asian. J.* **2012**, 7, 881.
(o) Huang, Y.; Pullarkat, S. A.; Teong, S.; Chew, R. J.; Li, Y.; Leung, P.-H. *Organometallics* **2012**, 31, 4871.
(p) Huang, Y.; Pullarkat, S. A.; Chew, R. J.; Li, Y.; Leung, P.-H. *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 6894.
(q) Hatano, M.; Horibe, T.; Ishihara, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 4549.
(r) Chew, R. J.; Huang, Y.; Li, Y.; Pullarkat, S. A.; Leung, P.-H. *Adv. Synth. Catal.* **2013**, 355, 1403.
(s) Ding, B.; Zhang, Z.; Xu, Y.; Liu, Y.; Sugiya, M.; Imamoto, T.; Zhang, W. *Org. Lett.* **2013**, 15, 5476.
(t) Chen, Y.-R.; Feng, J.-J.; Duan, W.-L. *Tetrahedron Lett.* **2014**, 55, 595.
(u) Chew, R. J.; Teo, K. Y.; Huang, Y.; Li, B.-B.; Li, Y.; Pullarkat, S. A.; Leung, P.-H. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 8768.
(v) Chew, R. J.; Lu, Y.; Jia, Y.-X.; Li, B.-B.; Wong, E. H. Y.; Goh, R.; Li, Y.; Huang, Y.; Pullarkat, S. A.; Leung, P.-H. *Chem.-Eur. J.* **2014**, 20, 14514.
(w) Hao, X.-Q.; Zhao, Y.-W.; Yang, J.-J.; Niu, J.-L.; Gong, J.-F.; Song, M.-P. *Organometallics* **2014**, 33, 1801.
(x) Hao, X.-Q.; Huang, J.-J.; Wang, T.; Lv, J.; Gong, J.-F.; Song, M.-P. *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 9512.
(y) Xu, Y.; Yang, Z.; Ding, B.; Liu, D.; Liu, Y.; Sugiya, M.; Imamoto, T.; Zhang, W. *Tetrahedron* **2015**, 71, 6832.
(z) Yang, X.-Y.; Tay, W. S.; Li, Y.; Pullarkat, S. A.; Leung, P.-H. *Chem. Commun.* **2016**, 52, 4211.

- [5] (a) Feng, J.-J.; Chen, X.-F.; Shi, M.; Duan, W.-L. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5562.
(b) Du, D.; Duan, W.-L. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11101.
(c) Chen, Y.-R.; Duan, W.-L. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 5824.
(d) Feng, J.-J.; Huang, M.; Lin, Z.-Q.; Duan, W.-L. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 3122.
(e) Huang, M.; Li, C.; Duan, W.-L.; Xu, S. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11148.
(f) Du, D.; Lin, Z.-Q.; Lu, J.-Z.; Li, C.; Duan, W.-L. *Asian J. Org. Chem.* **2013**, *2*, 392.
(g) Lu, J.; Ye, J.; Duan, W.-L. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 698.
(h) Li, C.; Li, W.-X.; Xu, S.; Duan, W.-L. *Org. Chem. Front.* **2014**, *1*, 541.
(i) Chen, Y.-R.; Feng, J.-J.; Duan, W.-L. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 595.
(j) Song, Y.-C.; Dai, G.-F.; Xiao, F.; Duan, W.-L. *Tetrahedron: Lett.* **2016**, *57*, 2990.
(k) Wei, X.; Duan, W.-L. *Synthesis* **2016**, *48*, 4155.
(l) Dai, G.-F.; Song, Y.-C.; Xiao, F.; Duan, W.-L. *Synthesis* **2018**, *50*, 3506.
[6] Lu, Z.; Zhang, H.; Yang, Z.; Ding, N.; Meng, L.; Wang, J. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 1457.
[7] Tokunagaa, T.; Hayashi, T. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 513.

(Li, L.; Fan, Y.)