

Ir-BiphPHOX 催化的不对称氢化反应合成手性 5-芳基噁唑烷-2-酮

张同利^a 晏君^b 何敬立^a 寇学振^b
申杰峰^a 刘德龙^{*,a} 张万斌^{*,a,b}

(^a 上海交通大学药学院 上海市手性药物分子工程重点实验室 上海 200240)

(^b 上海交通大学化学化工学院 教育部变革性分子前沿科学中心 上海 200240)

摘要 利用轴手性 Ir-BiphPHOX 催化剂, 首次实现了 5-芳基噁唑-2-酮的不对称催化氢化反应, 高收率、高选择性地合成了一系列手性 5-芳基噁唑烷-2-酮类化合物. 该反应对多种官能团具有良好的相容性, 所得产物经简单转化可得到多种手性氨基醇类化合物或可衍生出具有生物活性的手性杂环化合物.

关键词 BiphPHOX; 不对称氢化; 5-芳基噁唑烷-2-酮; 手性; Ir-催化氢化

Synthesis of Chiral 5-Aryl-2-oxazolidinones via an Ir-BiphPHOX Catalyzed Enantioselective Hydrogenation

Zhang, Tongli^a Yan, Jun^b He, Jingli^a Kou, Xuezheng^b
Shen, Jiefeng^a Liu, Delong^{*,a} Zhang, Wanbin^{*,a,b}

(^a Shanghai Key Laboratory for Molecular Engineering of Chiral Drugs, School of Pharmacy,
Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240)

(^b Frontiers Science Center for Transformative Molecules, School of Chemistry and Chemical Engineering,
Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240)

Abstract The enantioselective catalytic hydrogenation of 5-aryl-2-oxazolones has been achieved for the first time using the axially chiral Ir-BiphPHOX catalyst, providing the corresponding chiral 5-aryl-2-oxazolidinones in high yields and with excellent enantioselectivities. The protocol has good compatibility with a variety of functional groups, and the resulting products can be converted into various chiral amino alcohol compounds or can be transformed into a series of chiral heterocyclic compounds with various biological activities.

Keywords BiphPHOX; enantioselective hydrogenation; 5-aryl-2-oxazolidinone; chirality; Ir-catalyzed hydrogenation

手性噁唑烷-2-酮因其独特的内酯酰胺杂环结构广泛存在于生物活性分子、市售药物以及手性催化剂中^[1], 如新型 δ -5 去饱和酶(D5D)抑制剂^[2]、谷氨酸受体增强剂^[3]和新型亚磷酸酰胺配体^[4]等均含有该手性骨架(图 1). 此外, 它们还可作为关键中间体衍生出其它具有生物活性的化合物, 特别是经过简单开环直接得到手性 β -芳基氨基醇类药物, 如用于缓解气道阻塞性疾病所致呼吸困难的妥洛特罗^[5], 治疗支气管炎和哮喘等呼吸系统类疾病的氯丙那林^[6], 治疗心绞痛、心律失常以及充血性心

率衰竭等疾病的二氯肾上腺素^[7](图 1). 因此, 如何高效构建手性噁唑烷-2-酮类化合物长期以来一直受到广泛关注.

常见合成手性噁唑烷-2-酮的方法是利用手性氨基醇与含羰基结构的亲电试剂进行羰基化反应^[8], 但这种方法通常需要在苛刻的反应条件下(二氧化碳为羰基化试剂)进行, 或者是使用非常危险和有毒的试剂(光气或者是一氧化碳为羰基化试剂). 另外, 也有方法是使用氮杂环丙烷、叠氮化合物及异氰酸酯等来合成该目标

* Corresponding authors. E-mail: dliu@sjtu.edu.cn; wanbin@sjtu.edu.cn

Received December 29, 2021; revised February 21, 2022; published online March 3, 2022.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21672142, 21971162, 21831005, 21620102003), the Shanghai Post-Doctoral Excellence Program (No. 2020230) and the China Postdoctoral Science Foundation (No. 2020M681276).

国家自然科学基金(Nos. 21672142, 21971162, 21831005, 21620102003)、上海市“超级博士后”激励计划(No. 2020230)及中国博士后科学基金(No. 2020M681276)资助项目.

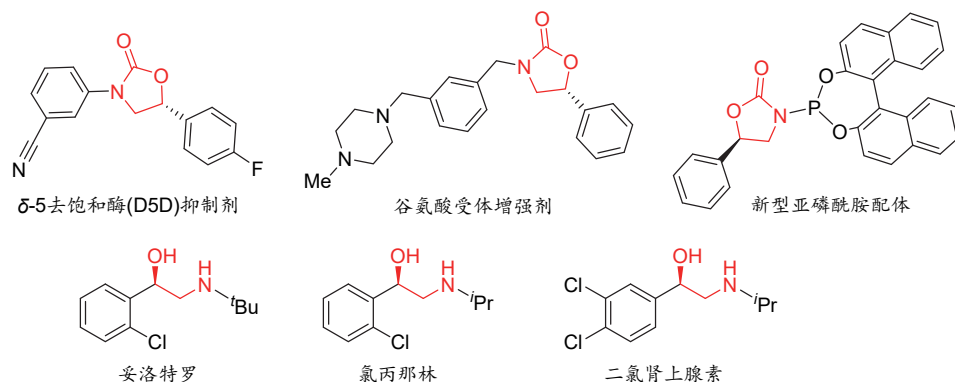
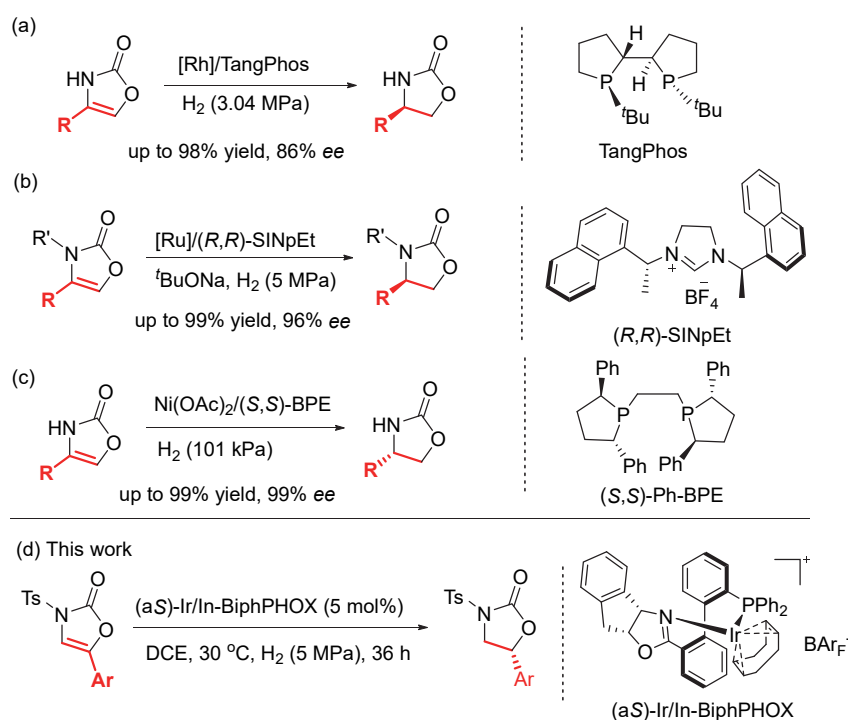


图1 手性噁唑烷-2-酮结构以及 2-氨基-1-苯基乙醇类药物
Figure 1 Chiral 2-oxazolidinones and 2-amino-1-phenylethanol drugs

产物,但因原料较为特殊而不具有普适性^[9].近年来还开发了过渡金属催化的氨基甲酸酯的分子内 C—H 胺化^[10]和酶催化^[11]等反应获得手性噁唑烷-2-酮的方法,但反应的对映选择性往往欠佳.

不对称催化氢化是获得手性化合物最为高效和洁净的方法之一^[12],通过对不饱和杂环化合物噁唑-2-酮进行不对称催化氢化,无疑是获得手性噁唑烷-2-酮最直接有效的一种方法.2016年,张绪穆课题组^[13]首次报道了 Rh 催化的 4-取代噁唑-2-酮的不对称氢化,以最高 98%收率以及 86% ee 获得氢化产物(Scheme 1, a).然而,该反应受到底物结构的限制,其苯环上的取代基全部为

供电子基. Glorius 课题组^[14]于 2018 年报道了 NHC-Ru 催化的 4-取代噁唑-2-酮的不对称氢化,取得了优异的不对称催化效果(Scheme 1, b). 2020 年,张绪穆课题组^[15]又针对该类结构发展了高效的 Ni 催化剂体系,可在较低催化剂用量(TON=3350)的条件下,以 99% ee 获得含有多种取代基的手性噁唑烷-2-酮(Scheme 1, c). 可见,有关 4-取代噁唑-2-酮的不对称催化氢化近几年已取得了高效的不对称催化效果,然而作为用途广泛的手性 5-取代噁唑烷-2-酮的不对称催化氢化合成还未见文献报道.



图式1 不对称催化氢化合成手性噁唑烷-2-酮
Scheme 1 Synthesis of chiral 2-oxazolidinones via enantioselective hydrogenation

近年来, 我们课题组发展了一类性能优异的轴不安定联苯膦-噁唑啉配体(BiphPHOX), 发现其在金属催化的多种不对称反应中表现出优异的催化效果, 尤其是在铱催化碳碳双键的不对称氢化反应中, 给出了高反应活性和对映选择性^[16]. 在此基础上, 本工作又首次实现了 Ir-BiphPHOX 催化的 5-芳基噁唑-2-酮的不对称氢化反应, 合成了手性 5-芳基噁唑烷-2-酮(Scheme 1, d).

1 结果与讨论

1.1 配体对催化反应的影响

以 *N*-对甲基苯磺酰基-5-苯基噁唑-2-酮(**1a**)为模板底物, 以二氯甲烷为溶剂, 在温度 30 °C、氢气压力 5 MPa 的条件下反应 36 h, 对不同类型的手性配体以及含 Ru, Rh 和 Ir 等不同金属的盐进行筛选. 结果发现, 只有当以 P,N-PHOX 为配体, 且采用 Ir 盐作为催化剂时, 反应可以 51% 的最好收率以及 5% 的对映选择性得到目标产物(Scheme 2). 继而, 以本课题组开发的 Ir-BiphPHOX (**L1**~**4**)应用于上述反应. 令人高兴的是, 几种催化剂均给出了较好的结果, 其中茛菪醇衍生的催化剂 ([Ir**L4**(cod)]BAR_F)可给出 97% 的转化率和 87% *ee*.

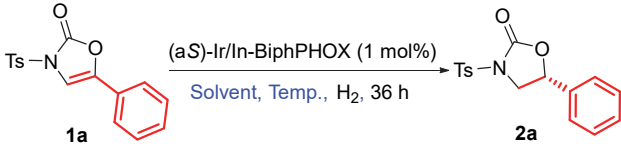
1.2 溶剂、温度、压力和反应时间的影响

溶剂对 5-芳基噁唑-2-酮的不对称氢化反应有比较明显的影响. 如表 1 所示, 在 5 MPa 的氢气压力, 温度为 30 °C 及(aS)-Ir/In-BiphPHOX 为催化剂的条件下, 反应在二氯甲烷中可以获得 97% 的转化率及 87% 的对映选择性(表 1, Entry 1). 当该反应在二氯乙烷中进行时, 反应的对映选择性有了较大的提升, 即以 98% 的转化率和 93% *ee* 得到目标产物(Entry 2). 此外, 反应在氯苯中也可以得到 93% 的对映选择性, 但却只能得到 58% 的转

化率(Entry 3). 甲苯和邻二甲苯溶剂可得到中等的转化率和 对映选择性(Entries 4, 5), 而四氢呋喃(THF)、EtOAc 以及质子溶剂如 MeOH 只得到痕量的产物(Entries 6~8). 根据上述结果, 选择用二氯乙烷作为反应的溶剂进行反应条件筛选.

表 1 溶剂、温度、压力和时间的筛选

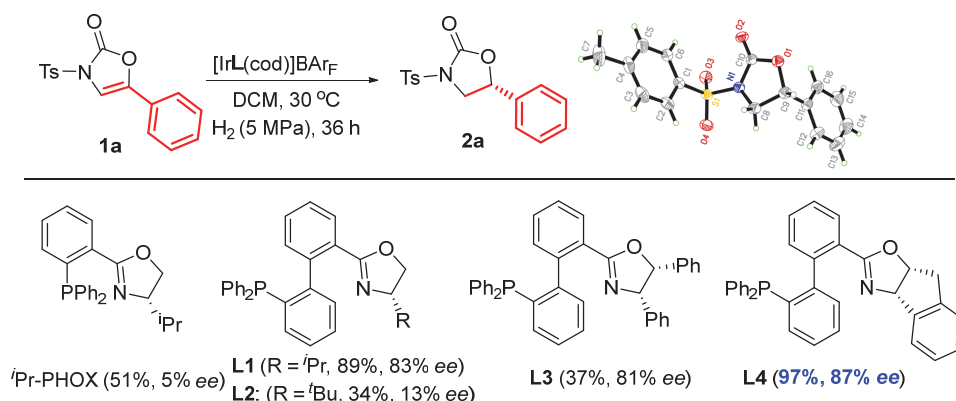
Table 1 Screening of solvent, temperature, pressure and time



Entry	Solvent	<i>p</i> (H ₂)/MPa	Temp./°C	Conv. ^b /%	<i>ee</i> ^c /%
1	DCM	5	30	97	87
2	DCE	5	30	>99	93
3	PhCl	5	30	58	93
4	Toluene	5	30	52	69
5	<i>o</i> -Xylene	5	30	34	85
6	THF	5	30	0	—
7	EtOAc	5	30	5	84
8	MeOH	5	30	0	—
9	DCE	4	30	93	91
10	DCE	6	30	>99	91
11	DCE	5	20	96	90
12	DCE	5	50	>99	90
13 ^d	DCE	5	30	82	93

^a Reaction conditions: **1a** (31.5 mg, 0.1 mmol), (aS)-Ir/In-BiphPHOX (1 mol%), solvent (1 mL). ^b Determined by ¹H NMR. ^c Determined by HPLC using a Chiralcel AD-H column. ^d The reaction was carried out for 24 h.

当反应压力由 5 MPa 降低为 4 MPa 时转化率降低为 93%, 对映选择性降低为 91% (Entry 9), 而压力增大为 6 MPa 时对映选择性也有所下降(Entry 10). 当温度下降为 20 °C (Entry 11)或上升为 50 °C 时(Entry 12), 反应的对映选择性也均有不同程度的下降. 反应进行时间由



Reaction conditions: **1a** (31.5 mg, 0.1 mmol), molar ratio of substrate/catalyst (S/C) is 100, DCM (1 mL). Conversions were determined by ¹H NMR, *ee* values were determined by HPLC using a Chiralcel AD-H column. The absolute configuration of **2a** was confirmed by X-ray diffraction analysis.

图式 2 配体的筛选
Scheme 2 Screening of ligands

36 h 缩短为 24 h 时, 尽管对于产物的对映选择性几乎没有影响, 但是不对称氢化的转化率却大幅度下降为 82% (Entry 13). 根据实验结果, 确定以 30 °C 作为反应的温度, 氢气压力为 5 MPa, 反应 36 h.

1.3 5-取代噁唑-2-酮类化合物的底物拓展

在得到最佳反应条件后, 对反应的底物范围进行了拓展(表 2). 结果发现, 底物苯环上取代基的引入会导致反应活性的降低, 只有当催化剂量增加到 5 mol% 时反应才可转化完全. 当苯环上引入供电子基, 如 Me 和 MeO 时, 反应均能顺利进行, 以定量的产率以及高达 95% ee 得到目标产物(2b~2f). 苯环上含有间位取代基的底物给出相对较好的不对称催化效果. 当底物苯环上引入吸电子基团时, 反应也可以顺利进行并给出中等到优异的对映选择性(2g~2k). 令人高兴的是, 含有对氟取代的底物可以 93% ee 得到产物 2j. 当苯环上同时引入两个吸电子的氯原子时, 反应依然能以很高的活性进行, 尽管产物 2k 只有 66% 的对映选择性. 以上结果显

示, 取代基的电性对反应的影响似乎不大, 但取代基的引入在某种程度上降低了反应活性和选择性. 相比较而言, 对位具有较小取代基如 Me 和 F 时, 均取得与 2a 相近的不对称催化效果, 而位阻较大的取代基如氯的引入则降低了反应的选择性. 可能原因是较大位阻影响了底物与催化剂之间的弱相互作用, 从而弱化了催化效果. 当将苯环换成萘环时, 反应依然以定量收率和 94% 的对映选择性获得相应的产物(2l). 当将苯环换成 2-噻吩基时, 反应的活性依然很高却遗憾地给出了几乎消旋的目标产物(2m, 99%, 2% ee). 最后, 将噁唑-2-酮环上的氮保护基换成苯磺酰基、对氟苯磺酰基、对三氟甲基苯磺酰基和 3,5-二甲苯磺酰基时, 反应仍能像 2a 一样以高收率和中等到优异的对映选择性获得目标产物(2n~2q).

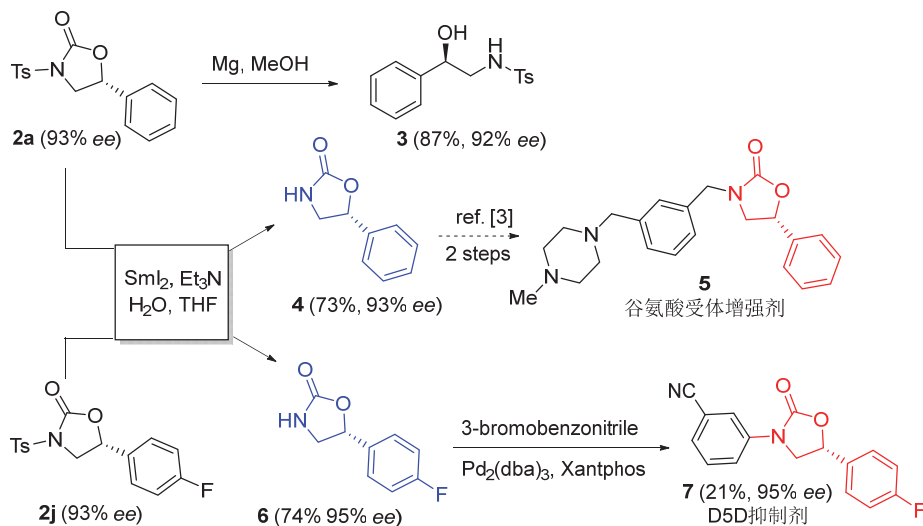
1.4 产物的应用转化

为了进一步评估该反应的潜在应用价值, 对氢化产物 2a 在镁屑和甲

表 2 底物的拓展^a
Table 2 Exploration of the substrates

 2a ^b (98%, 93% ee)	 2b (97%, 82% ee)	 2c (97%, 95% ee)	 2d (99%, 93% ee)	 2e (93%, 87% ee)	 2f (99%, 89% ee)
 2g (99%, 82% ee)	 2h (94%, 76% ee)	 2i (99%, 79% ee)	 2j (99%, 93% ee)	 2k (94%, 66% ee)	 2l (99%, 94% ee)
 2m (99%, 2% ee)	 2n ^b : Ar = Ph (97%, 83% ee) 2o ^b : Ar = 4-FC ₆ H ₄ (95%, 94% ee)	 2p ^b : Ar = 4-CF ₃ C ₆ H ₄ (97%, 70% ee) 2q ^b : Ar = 3,5-Me ₂ C ₆ H ₃ (81%, 92% ee)			

^a Reaction conditions: 1 (0.1 mmol), (aS)-Ir/In-BiphPHOX (5 mol%), DCE (1 mL), isolated yields. ee values were determined by HPLC using a Chiralcel AD-H or OD-H column. The absolute configurations of 2 were assigned according to 2a. ^b (aS)-Ir/In-BiphPHOX (1 mol%).



图式 3 氢化产物的转化

Scheme 3 Transformation of the hydrogenated products

醇体系中经开环可以 87%的收率和 92%的对映选择性转化为 *N*-对甲苯磺酰基- β -氨基醇 **3**. 该方法可为手性氨基醇类化合物的合成提供一条简便的途径. 根据文献^[17]方法, 利用碘化钐/三乙胺体系可将氢化产物 **2** 中的对甲苯磺酰基方便脱除, 获得 *N*-游离的 5-芳基噁唑烷-2-酮. 该骨架可进一步用于合成多种具有生物活性的手性杂环分子. 例如, **2a** 经脱保护可以 73%的收率和 93%的对映选择性获得 *N*-游离的 5-芳基噁唑烷-2-酮产物 **4**, 再按文献^[3]方法经芳基亲核取代可转化为一种谷氨酸受体增强剂 **5**; 含有 4-F 吸电子基团的氢化产物 **2j**, 可以 74%的收率和 95%的对映选择性获得脱保护产物 **6**, **6** 经转化可以 95% *ee* 得到一种 D5D 抑制剂 **7**.

2 结论

将轴手性联苯膦-噁唑啉催化剂 Ir/BiphPHOX 应用到一系列 5-芳基噁唑-2-酮的不对称催化氢化中, 在优化的反应条件下, 以定量的收率以及最高 95% *ee* 得到手性 5-芳基噁唑烷-2-酮. 产物经过简单的转化可得到具有生物活性的手性内酯酰胺杂环分子, 或经开环成为一系列手性氨基醇类药物. 研究工作有望为手性 5-芳基噁唑烷-2-酮类杂环化合物及手性氨基醇的高效构建提供一条简便高效的途径.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

柱色谱采用 100~200 目硅胶粉(烟台化学工业研究所); 薄层色谱(TLC)采用硅胶 GF254 薄层层析硅胶板(烟台江友硅胶开发有限公司); 熔点采用 SGW X-4 显微熔点仪测定(上海精密科学仪器有限公司), 温度计未经

校正; ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 采用 Varian 公司 MERCURY plus 400 和 500 型核磁仪测定, TMS 为内标, CDCl_3 为溶剂; 高分辨质谱(ESI-HRMS)采用 Waters 公司的 UPLC-Q-TOF-MS 测定; 催化产物的 *ee* 值采用 Shimadzu 公司高效液相色谱(AD-H/OD-H 手性柱)测定, 流动相溶剂为正己烷和异丙醇; 旋光值在 Rudolph Research Analytical Autopol VI 自动旋光仪上测定, 使用的光源波长为 589 nm. 不对称催化的底物参考文献^[6]方法制备.

3.2 实验方法

3.2.1 底物 **1a**~**1q** 的合成

将 2-溴芳基乙酮(10.0 mmol, 1.0 equiv.)和 2,4-噁唑烷二酮(1.4 g, 12.0 mmol, 1.2 equiv.)溶于 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF) (10 mL)中, 加入碳酸钾(2.1 g, 15.0 mmol, 1.5 equiv.), 室温下搅拌 1~2 h, 然后将反应物倒入冰水中. 水相用乙酸乙酯(10 mL $\times$ 3)萃取, 合并有机相并用饱和食盐水洗涤, 无水硫酸钠干燥, 减压蒸除溶剂, 粗品无需进一步纯化直接用于下一步反应.

将上步骤获得的产物溶于 THF (10 mL)中, 加入氢氧化锂(1.0 g, 40.0 mmol, 4.0 equiv.)后于室温搅拌 2~3 h, 将反应物倒入冰乙酸水溶液中, 水相用乙酸乙酯(10 mL $\times$ 3)萃取. 合并有机相并用饱和食盐水洗涤, 无水硫酸钠干燥, 减压蒸除溶剂, 粗品无需进一步纯化直接用于下一步反应.

在 Schlenk 瓶中加入上步骤获得的产物, 抽真空换氮气三次, 加入超干 THF (5 mL)和三乙胺(2.1 mL, 15.0 mmol, 1.5 equiv.), 冰浴条件下加入对甲苯磺酰氯、苯磺酰氯、对氟苯磺酰氯、对三氟甲基苯磺酰氯或 3,5-二甲苯磺酰氯(11.0 mmol, 1.1 equiv.), 氮气保护下反应过夜. 向反应体系中加入饱和食盐水, 水相用乙酸乙酯(5

mL×3)萃取, 合并有机相并用无水硫酸钠干燥, 减压蒸除溶剂, 残余物经柱层析(石油醚/乙酸乙酯, $V:V=12:1$)纯化得产物 **1**。

5-苯基-3-对甲苯磺酰基噁唑-2-酮(**1a**): 白色固体(1.95 g, 产率 62%)。m.p. 134~136 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.00 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.45 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 7.42~7.32 (m, 5H), 7.26 (s, 1H), 2.46 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 149.3, 146.7, 140.3, 133.1, 130.1, 129.4, 128.9, 128.5, 125.9, 123.6, 106.3, 21.8; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{NO}_4\text{S}$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$ 316.0644, found 316.0635。

5-(2-甲基苯基)-3-对甲苯磺酰基噁唑-2-酮(**1b**): 白色固体(1.87 g, 产率 57%)。m.p. 110~112 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.01 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 7.51 (d, $J=7.3$ Hz, 1H), 7.40 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 7.30~7.20 (m, 3H), 7.11 (s, 1H), 2.46 (s, 3H), 2.40 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 149.0, 146.7, 139.7, 134.9, 133.1, 131.2, 130.1, 129.3, 128.5, 126.5, 126.3, 125.0, 109.1, 21.8, 21.7; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{NO}_4\text{S}$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$ 330.0800, found 330.0795。

5-(3-甲基苯基)-3-对甲苯磺酰基噁唑-2-酮(**1c**): 白色固体(1.97 g, 产率 60%)。m.p. 142~143 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.00 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.39 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 7.29~7.23 (m, 4H), 7.16 (dt, $J=7.0$, 1.6 Hz, 1H), 2.46 (s, 3H), 2.36 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 149.3, 146.6, 140.5, 138.8, 133.1, 130.3, 130.1, 128.8, 128.5, 125.7, 124.2, 120.8, 106.1, 21.8, 21.3; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{NO}_4\text{S}$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$ 330.0800, found 330.0808。

5-(4-甲基苯基)-3-对甲苯磺酰基噁唑-2-酮(**1d**): 白色固体(1.54 g, 产率 47%)。m.p. 175~177 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.99 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 7.38 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 7.34 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 7.19 (d, $J=9.2$ Hz, 3H), 2.45 (s, 3H), 2.35 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 149.4, 146.6, 140.5, 139.7, 133.1, 130.1, 129.6, 128.4, 123.6, 123.1, 105.6, 21.7, 21.4; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{NO}_4\text{S}$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$ 330.0800, found 330.0790。

5-(2-甲氧基苯基)-3-对甲苯磺酰基噁唑-2-酮(**1e**): 白色固体(1.93 g, 产率 56%)。m.p. 138~139 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.01 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 7.53 (d, $J=7.7$ Hz, 1H), 7.47 (s, 1H), 7.38 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 7.30 (t, $J=7.8$ Hz, 1H), 6.99 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 6.96 (t, $J=7.8$ Hz, 1H), 3.97 (s, 3H), 2.45 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 155.8, 149.0, 146.5, 136.9, 133.3, 130.1, 129.9, 128.5, 125.5, 120.8, 114.8, 110.5, 110.4, 55.5, 21.8;

HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{NO}_5\text{S}$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$ 346.0749, found 346.0736。

5-(3-甲氧基苯基)-3-对甲苯磺酰基噁唑-2-酮(**1f**): 白色固体(1.65 g, 产率 48%)。m.p. 162~164 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.00 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.39 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 7.29 (t, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.26 (s, 1H), 7.04 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 6.98~6.96 (m, 1H), 6.88 (dd, $J=8.3$, 2.0 Hz, 1H), 3.80 (s, 3H), 2.45 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 159.9, 149.2, 146.7, 140.1, 133.1, 130.19, 130.13, 128.5, 127.1, 115.9, 115.4, 108.8, 106.6, 55.4, 21.8; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NO}_5\text{SNa}$ ($\text{M}+\text{Na}$) $^+$ 368.0569, found 368.0559。

5-(2-氯苯基)-3-对甲苯磺酰基噁唑-2-酮(**1g**): 白色固体(1.74 g, 产率 50%)。m.p. 156~157 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.02 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 7.77 (s, 1H), 7.63 (dd, $J=7.6$, 1.9 Hz, 1H), 7.46~7.42 (m, 1H), 7.41 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 7.30 (dtd, $J=15.5$, 6.6, 5.8, 2.0 Hz, 2H), 2.47 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 146.8, 136.7, 133.0, 130.7, 130.2, 130.1, 129.7, 128.6, 127.2, 127.2, 124.4, 111.7, 21.8; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{ClNO}_4\text{S}$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$ 350.0254, found 350.0251。

5-(3-氯苯基)-3-对甲苯磺酰基噁唑-2-酮(**1h**): 白色固体(2.41 g, 产率 69%)。m.p. 153~154 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.00 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.44 (t, $J=1.5$ Hz, 1H), 7.40 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 7.35~7.31 (m, 3H), 7.31 (s, 1H), 2.46 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 148.9, 146.9, 138.9, 135.1, 132.9, 130.3, 130.2, 129.4, 128.5, 127.6, 123.6, 121.6, 107.4, 21.8; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{ClNO}_4\text{S}$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$ 350.0254, found 350.0237。

5-(4-氯苯基)-3-对甲苯磺酰基噁唑-2-酮(**1i**): 白色固体(2.03 g, 产率 58%)。m.p. 158~159 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.99 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 7.38 (dd, $J=7.6$, 5.3 Hz, 6H), 7.27 (s, 1H), 2.46 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 149.0, 146.8, 139.3, 135.3, 132.9, 130.2, 129.3, 128.5, 124.8, 124.4, 106.7, 21.8; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{ClNO}_4\text{S}$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$ 350.0254, found 350.0241。

(4-氟苯基)-3-对甲苯磺酰基噁唑-2-酮(**1j**): 白色固体(2.03 g, 产率 61%)。m.p. 134~136 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.00 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.47~7.42 (m, 2H), 7.40 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 7.21 (s, 1H), 7.13~7.06 (m, 2H), 2.46 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 162.1 (d, $J=250.7$ Hz), 148.2, 145.8, 138.5, 132.0, 129.2, 127.5, 124.7 (d, $J=8.4$ Hz), 121.2 (d, $J=3.5$ Hz), 115.3 (d, $J=22.4$ Hz), 105.0 (d, $J=2.1$ Hz), 20.8; ^{19}F NMR (376 MHz,

CDCl_3) δ : -110.1; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{FNO}_4\text{SNa}$ ($\text{M}+\text{Na}$)⁺ 356.0369, found 356.0363.

5-(3,4-二氯苯基)-3-对甲苯磺酰基噁唑-2-酮(**1k**): 白色固体(2.15 g, 产率 56%). m.p. 190~192 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.99 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.54 (d, $J=2.0$ Hz, 1H), 7.46 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 7.40 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 7.31 (s, 1H), 7.28 (dd, $J=8.4$, 2.1 Hz, 1H), 2.46 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 148.8, 146.9, 138.0, 133.5, 133.4, 132.8, 131.1, 130.2, 128.6, 125.8, 125.4, 122.6, 107.7, 21.8; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{NO}_4\text{SNa}$ ($\text{M}+\text{Na}$)⁺ 405.9684, found 405.9674.

5-萘-3-对甲苯磺酰基噁唑-2-酮(**1l**): 白色固体(2.81 g, 产率 77%). m.p. 188~190 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.02 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.94 (d, $J=1.7$ Hz, 1H), 7.87~7.79 (m, 3H), 7.54~7.49 (m, 2H), 7.47 (dd, $J=8.6$, 1.8 Hz, 1H), 7.40 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 7.36 (s, 1H), 2.45 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 149.3, 146.7, 140.4, 133.4, 133.1, 133.0, 130.2, 128.9, 128.5, 128.3, 127.8, 127.1, 127.1, 123.3, 123.0, 120.5, 106.7, 21.8; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{NO}_4\text{S}$ ($\text{M}+\text{H}$)⁺ 366.0800, found 366.0787.

5-(2-噁吩基)-3-对甲苯磺酰基噁唑-2-酮(**1m**): 白色固体(1.61 g, 产率 50%). m.p. 147~148 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.99 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 7.39 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 7.33 (d, $J=5.0$ Hz, 1H), 7.22 (d, $J=3.5$ Hz, 1H), 7.12 (s, 1H), 7.04 (t, $J=4.2$ Hz, 1H), 2.46 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 148.8, 146.7, 136.2, 133.0, 130.2, 128.5, 127.8, 127.6, 126.58, 125.5, 105.6, 21.8; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_4\text{S}_2\text{Na}$ ($\text{M}+\text{Na}$)⁺ 344.0027, found 344.0017.

5-苯基-3-苯磺酰基噁唑-2-酮(**1n**): 白色固体(1.81 g, 产率 60%). m.p. 134~136 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.13 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.74 (t, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.61 (t, $J=7.9$ Hz, 2H), 7.46 (d, $J=6.9$ Hz, 2H), 7.43~7.33 (m, 3H), 7.27 (s, 1H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 149.2, 140.4, 136.1, 135.2, 129.5, 129.1, 129.0, 128.4, 125.8, 123.6, 106.2; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{NO}_4\text{S}$ ($\text{M}+\text{H}$)⁺ 302.0487, found 302.0475.

5-苯基-3-(4-氟苯磺酰基)噁唑-2-酮(**1o**): 白色固体(1.79 g, 产率 56%). m.p. 166~167 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.20~8.14 (m, 2H), 7.50~7.44 (m, 2H), 7.43~7.35 (m, 3H), 7.32~7.27 (m, 2H), 7.26 (s, 1H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 166.7 (d, $J=259.2$ Hz), 149.2, 140.6, 132.0 (d, $J=3.2$ Hz), 131.7 (d, $J=10.0$ Hz), 129.7, 129.0, 125.7, 123.7, 117.0 (d, $J=23.0$ Hz), 106.1; ¹⁹F

NMR (376 MHz, CDCl_3) δ : -100.0; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{FNO}_4\text{S}$ ($\text{M}+\text{H}$)⁺ 320.0393, found 320.0379.

5-苯基-3-(4-三氟甲基苯磺酰基)噁唑-2-酮(**1p**): 白色固体(2.25 g, 产率 61%). m.p. 170~171 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.27 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 7.87 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.48~7.43 (m, 2H), 7.43~7.34 (m, 3H), 7.27 (s, 1H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 149.7, 141.1, 139.6, 136.6 (q, $J=33.4$ Hz), 129.8, 129.1 (d, $J=11.7$ Hz), 126.7 (q, $J=3.6$ Hz), 125.5, 124.2, 123.7, 121.5, 105.9; ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ : -63.4; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{F}_3\text{NO}_4\text{SNa}$ ($\text{M}+\text{Na}$)⁺ 392.0180, found 392.0176.

5-苯基-3-(3,5-二甲基苯磺酰基)噁唑-2-酮(**1q**): 白色固体(1.98 g, 产率 60%). m.p. 168~169 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.71 (d, $J=1.5$ Hz, 2H), 7.49~7.45 (m, 2H), 7.43~7.31 (m, 4H), 7.26 (s, 1H), 2.42 (s, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 140.3, 139.8, 136.9, 135.9, 129.4, 128.9, 125.9, 125.8, 123.6, 106.3, 21.2; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{NO}_4\text{S}$ ($\text{M}+\text{H}$)⁺ 330.0800, found 330.0786.

3.2.2 不对称氢化

在氮气氛围下, 向氢化管中加入 5-芳基噁唑-2-酮(0.1 mmol, 1.0 equiv.), Ir/In-BiphPHOX (1~5 mol%)以及脱气的二氯乙烷(1 mL). 将反应体系置于高压釜中, 在 30 °C和 H_2 (5 MPa)氛围下搅拌 36 h. 减压蒸除溶剂, 取少量粗产物经核磁共振确定转化率, 残存物经柱层析分离(石油醚/乙酸乙酯, $V:V=4:1$)得到产物 **2**.

(*R*)-5-苯基-3-对甲苯磺酰基噁唑烷-2-酮(**2a**): 白色固体(31.1 mg, 产率 98%, 93% ee). m.p. 98~99 °C; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -27.78$ (c 0.11, CH_2Cl_2); ¹H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.82 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 7.25~7.23 (m, 5H), 7.13 (dd, $J=6.7$, 3.0 Hz, 2H), 5.41 (t, $J=7.9$ Hz, 1H), 4.31 (t, $J=8.8$ Hz, 1H), 3.76 (dd, $J=9.4$, 7.6 Hz, 1H), 2.32 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 150.5, 144.8, 135.2, 132.7, 128.9, 128.4, 128.0, 127.1, 124.6, 74.2, 50.5, 20.6; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_4\text{SNa}$ ($\text{M}+\text{Na}$)⁺ 340.0619, found 340.0626; ee 值测定条件: Chiralcel AD-H column; $V(\text{hexane}):V(\text{isopropanol})=95:5$; flow rate=1 mL/min; UV detection at $\lambda=220$ nm; $t_{\text{R}}=70.0$ min (minor), 76.4 min (major).

(*R*)-5-(2-甲基苯基)-3-对甲苯磺酰基噁唑烷-2-酮(**2b**): 白色固体(36.2 mg, 产率 97%, 82% ee). m.p. 108~109 °C; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -26.65$ (c 0.11, CH_2Cl_2); ¹H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.86 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 7.29 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 7.22~7.09 (m, 4H), 5.65 (t, $J=8.0$ Hz, 1H), 4.37

(dd, $J=9.2, 8.3$ Hz, 1H), 3.72 (dd, $J=9.2, 7.7$ Hz, 1H), 2.39 (s, 3H), 2.20 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 150.6, 144.8, 133.5, 133.4, 132.8, 129.9, 128.9, 128.1, 127.2, 125.6, 123.6, 72.0, 49.7, 20.7, 17.9; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{NO}_4\text{S}$ ($\text{M} + \text{H}$) $^+$ 332.0957, found 332.0949; *ee* 值测定条件: Chiralcel OD-H column; $V(\text{hexane}) : V(\text{isopropanol})=85 : 15$; flow rate=0.7 mL/min; UV detection at $\lambda=220$ nm; $t_{\text{R}}=28.4$ min (minor), 32.6 min (major).

(*R*)-5-(3-甲基苯基)-3-对甲苯磺酰基噁唑烷-2-酮 (**2c**): 白色固体(36.0 mg, 产率 97%, 95% *ee*). m.p. 110~112 °C; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -23.57$ (c 0.13, CH_2Cl_2); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.95 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 7.38 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 7.29~7.25 (m, 1H), 7.18 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.04 (d, $J=7.1$ Hz, 2H), 5.49 (t, $J=8.0$ Hz, 1H), 4.41 (dd, $J=9.3, 8.3$ Hz, 1H), 3.88 (dd, $J=9.3, 7.7$ Hz, 1H), 2.47 (s, 3H), 2.34 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 150.6, 144.8, 138.0, 135.2, 132.9, 129.2, 129.0, 128.0, 127.3, 125.1, 121.6, 74.3, 50.6, 20.7, 20.3; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{NO}_4\text{S}$ ($\text{M} + \text{H}$) $^+$ 332.0957, found 332.0959; *ee* 值测定条件: Chiralcel OD-H column; $V(\text{hexane}) : V(\text{isopropanol})=90 : 10$; flow rate=0.7 mL/min; UV detection at $\lambda=220$ nm; $t_{\text{R}}=39.6$ min (minor), 42.4 min (major).

(*R*)-5-(4-甲基苯基)-3-对甲苯磺酰基噁唑烷-2-酮 (**2d**): 白色固体(36.6 mg, 产率 99%, 93% *ee*). m.p. 136~138 °C; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -25.13$ (c 0.11, CH_2Cl_2); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.95 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 7.37 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 7.19 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 7.14 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 5.48 (t, $J=8.0$ Hz, 1H), 4.39 (dd, $J=9.4, 8.2$ Hz, 1H), 3.87 (dd, $J=9.4, 7.8$ Hz, 1H), 2.47 (s, 3H), 2.35 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 151.6, 145.8, 139.6, 133.9, 133.1, 129.9, 129.7, 128.3, 125.7, 75.4, 51.6, 21.7, 21.2; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_4\text{SNa}$ ($\text{M} + \text{Na}$) $^+$ 354.0776, found 354.0759; *ee* 值测定条件: Chiralcel OD-H column; $V(\text{hexane}) : V(\text{isopropanol})=85 : 15$; flow rate=0.7 mL/min; UV detection at $\lambda=220$ nm; $t_{\text{R}}=29.3$ min (minor), 35.5 min (major).

(*R*)-5-(2-甲氧基苯基)-3-对甲苯磺酰基噁唑烷-2-酮 (**2e**): 白色固体(36.1 mg, 产率 93%, 87% *ee*). m.p. 113~114 °C; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -82.67$ (c 0.12, CH_2Cl_2); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.87 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 7.28 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 7.25 (dd, $J=8.7, 2.5$ Hz, 1H), 7.19~7.15 (m, 1H), 6.87 (t, $J=7.5$ Hz, 1H), 6.81 (d, $J=8.2$ Hz, 1H), 5.61~5.56 (m, 1H), 4.38 (t, $J=8.9$ Hz, 1H), 3.78 (dd, $J=9.1, 7.2$ Hz, 1H), 3.64 (s, 3H), 2.38 (s, 3H); ^{13}C NMR (100

MHz, CDCl_3) δ : 155.2, 150.8, 144.5, 133.2, 129.3, 128.8, 127.2, 125.4, 123.9, 119.7, 109.6, 71.6, 54.3, 49.6, 20.6; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{NO}_5\text{S}$ ($\text{M} + \text{H}$) $^+$ 348.0906, found 348.0894; *ee* 值测定条件: Chiralcel OD-H column; $V(\text{hexane}) : V(\text{isopropanol})=85 : 15$; flow rate=0.7 mL/min; UV detection at $\lambda=220$ nm; $t_{\text{R}}=30.7$ min (minor), 35.5 min (major).

(*R*)-5-(3-甲氧基苯基)-3-对甲苯磺酰基噁唑烷-2-酮 (**2f**): 白色固体(38.5 mg, 产率 99%, 89% *ee*). m.p. 115~116 °C; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -21.57$ (c 0.13, CH_2Cl_2); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.94 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 7.36 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 7.30 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 6.90 (dd, $J=8.2, 2.1$ Hz, 1H), 6.81 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 6.77 (s, 1H), 5.50 (t, $J=8.0$ Hz, 1H), 4.42 (dd, $J=9.4, 8.2$ Hz, 1H), 3.86 (dd, $J=9.3, 7.8$ Hz, 1H), 3.77 (s, 3H), 2.46 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 160.1, 151.5, 145.9, 137.8, 133.8, 130.3, 130.0, 128.3, 117.5, 114.9, 111.0, 55.3, 51.6, 21.7; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{NO}_5\text{S}$ ($\text{M} + \text{H}$) $^+$ 348.0906, found 348.0891; *ee* 值测定条件: Chiralcel OD-H column; $V(\text{hexane}) : V(\text{isopropanol})=85 : 15$; flow rate=0.7 mL/min; UV detection at $\lambda=220$ nm; $t_{\text{R}}=41.4$ min (major), 51.9 min (minor).

(*R*)-5-(2-氯苯基)-3-对甲苯磺酰基噁唑烷-2-酮 (**2g**): 白色固体(38.9 mg, 产率 99%, 82% *ee*). m.p. 123~124 °C; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -27.78$ (c 0.11, CH_2Cl_2); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.86 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 7.36~7.18 (m, 6H), 5.73 (dd, $J=8.6, 6.7$ Hz, 1H), 4.48 (dd, $J=9.4, 8.6$ Hz, 1H), 3.77 (dd, $J=9.4, 6.7$ Hz, 1H), 2.38 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 150.4, 144.9, 133.6, 132.8, 130.1, 129.2, 128.9, 127.2, 126.4, 125.1, 71.4, 49.7, 20.7; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{ClNO}_4\text{S}$ ($\text{M} + \text{H}$) $^+$ 352.0410, found 352.0411; *ee* 值测定条件: Chiralcel OD-H column; $V(\text{hexane}) : V(\text{isopropanol})=95 : 5$; flow rate=1 mL/min; UV detection at $\lambda=220$ nm; $t_{\text{R}}=31.3$ min (minor), 33.8 min (major).

(*R*)-5-(3-氯苯基)-3-对甲苯磺酰基噁唑烷-2-酮 (**2h**): 白色固体(37.0 mg, 产率 94%, 76% *ee*). m.p. 126~127 °C; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -23.38$ (c 0.11, CH_2Cl_2); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.86 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 7.34~7.21 (m, 4H), 7.15 (s, 1H), 7.07 (d, $J=7.0$ Hz, 1H), 5.43 (t, $J=7.9$ Hz, 1H), 4.37 (dd, $J=9.4, 8.3$ Hz, 1H), 3.77 (dd, $J=9.4, 7.5$ Hz, 1H), 2.39 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 150.3, 145.1, 137.3, 134.1, 132.7, 129.5, 129.0, 128.6, 127.3, 124.7, 122.6, 73.3, 50.4, 20.7; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{ClNO}_4\text{SNa}$ ($\text{M} + \text{Na}$) $^+$ 374.0230, found

374.0228; *ee* 值测定条件: Chiralcel OD-H column; $V(\text{hexane}) : V(\text{isopropanol}) = 95 : 5$; flow rate = 1 mL/min; UV detection at $\lambda = 220$ nm; $t_R = 32.7$ min (minor), 39.1 min (major).

(*R*)-5-(4-氯苯基)-3-对甲苯磺酰基噁唑烷-2-酮(**2i**): 白色固体(38.9 mg, 产率 99%, 79% *ee*). m.p. 143 ~ 144 °C; $[\alpha]_D^{25} - 18.97$ (*c* 0.12, CH_2Cl_2); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.86 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.32 ~ 7.26 (m, 4H), 7.13 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 5.43 (t, $J = 7.9$ Hz, 1H), 4.35 (t, $J = 8.8$ Hz, 1H), 3.76 (dd, $J = 9.3, 7.7$ Hz, 1H), 2.39 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 150.3, 145.0, 134.5, 133.7, 132.7, 129.0, 128.3, 127.2, 125.9, 73.5, 50.4, 20.7; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{ClNO}_4\text{SNa}$ ($\text{M} + \text{Na}$)⁺ 374.0230, found 374.0245; *ee* 值测定条件: Chiralcel OD-H column; $V(\text{hexane}) : V(\text{isopropanol}) = 95 : 5$; flow rate = 1 mL/min; UV detection at $\lambda = 220$ nm; $t_R = 77.1$ min (minor), 83.5 min (major).

(*R*)-5-(4-氟苯基)-3-对甲苯磺酰基噁唑烷-2-酮(**2j**): 白色固体(37.1 mg, 产率 99%, 93% *ee*). m.p. 126 ~ 127 °C; $[\alpha]_D^{25} - 21.53$ (*c* 0.11, CH_2Cl_2); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.87 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 7.31 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.22 ~ 7.15 (m, 2H), 7.04 ~ 6.97 (m, 2H), 5.44 (t, $J = 7.9$ Hz, 1H), 4.34 (dd, $J = 9.4, 8.2$ Hz, 1H), 3.79 (dd, $J = 9.4, 7.7$ Hz, 1H), 2.40 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 163.2 (d, $J = 249.2$ Hz), 151.4, 146.0, 133.8, 132.07 (d, $J = 3.3$ Hz), 130.0, 128.3, 127.8 (d, $J = 8.5$ Hz), 116.2 (d, $J = 21.9$ Hz), 74.8, 51.6, 21.8; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ : -111.1; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{FNO}_4\text{SNa}$ ($\text{M} + \text{Na}$)⁺ 358.0525, found 358.0528; *ee* 值测定条件: Chiralcel OD-H column; $V(\text{hexane}) : V(\text{isopropanol}) = 85 : 15$; flow rate = 0.7 mL/min; UV detection at $\lambda = 220$ nm; $t_R = 31.3$ min (minor), 34.0 min (major).

(*R*)-5-(3,4-二氯苯基)-3-对甲苯磺酰基噁唑烷-2-酮(**2k**): 白色固体(36.1 mg, 产率 94%, 66% *ee*). m.p. 160 ~ 161 °C; $[\alpha]_D^{25} - 19.16$ (*c* 0.12, CH_2Cl_2); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.93 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.46 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.38 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.34 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H), 7.11 (dd, $J = 8.3, 2.2$ Hz, 1H), 5.49 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 4.44 (dd, $J = 9.5, 8.3$ Hz, 1H), 3.83 (dd, $J = 9.5, 7.4$ Hz, 1H), 2.47 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 151.1, 146.1, 136.5, 133.8, 133.6, 133.5, 131.2, 130.0, 128.2, 127.5, 124.7, 73.7, 51.3, 21.7; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{NO}_4\text{S}$ ($\text{M} + \text{H}$)⁺ 386.0021, found 386.0016; *ee* 值测定条件: Chiralcel AD-H column; $V(\text{hexane}) : V(\text{isopropanol}) = 85 : 15$; flow rate = 0.7 mL/min; UV detection

at $\lambda = 220$ nm; $t_R = 35.5$ min (minor), 39.8 min (major).

(*R*)-5-(1-萘)-3-对甲苯磺酰基噁唑烷-2-酮(**2l**): 白色固体(36.3 mg, 产率 99%, 94% *ee*). m.p. 143 ~ 144 °C; $[\alpha]_D^{25} - 20.17$ (*c* 0.12, CH_2Cl_2); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.95 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 7.89 ~ 7.76 (m, 3H), 7.72 (s, 1H), 7.56 ~ 7.50 (m, 2H), 7.35 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.29 (dd, $J = 8.5, 1.9$ Hz, 1H), 5.68 (t, $J = 7.9$ Hz, 1H), 4.50 (dd, $J = 9.4, 8.3$ Hz, 1H), 3.97 (dd, $J = 9.4, 7.6$ Hz, 1H), 2.45 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 151.6, 145.9, 133.8, 133., 133.4, 132.9, 130.0, 129.4, 128.3, 128.1, 127.8, 127.0, 126.9, 125.3, 122.3, 75.4, 51.6, 21.7; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{NO}_4\text{S}$ ($\text{M} + \text{H}$)⁺ 368.0957, found 368.0943; *ee* 值测定条件: Chiralcel OD-H column; $V(\text{hexane}) : V(\text{isopropanol}) = 85 : 15$; flow rate = 0.7 mL/min; UV detection at $\lambda = 220$ nm; $t_R = 56.6$ min (minor), 62.7 min (major).

(*R*)-5-(2-噻吩基)-3-对甲基苯磺酰基噁唑烷-2-酮(**2m**): 白色固体(32.0 mg, 产率 98%, 2% *ee*); $[\alpha]_D^{25} - 1.36$ (*c* 0.15, CH_2Cl_2); m.p. 131 ~ 132 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.97 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 7.41 ~ 7.37 (m, 3H), 7.12 (d, $J = 3.5$ Hz, 1H), 7.02 (dd, $J = 5.1, 3.6$ Hz, 1H), 5.75 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 4.42 (dd, $J = 9.6, 8.1$ Hz, 1H), 4.07 (dd, $J = 9.6, 7.5$ Hz, 1H), 2.47 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 149.9, 144.9, 137.0, 132.7, 128.9, 127.3, 126.6, 126.4, 126.2, 70.5, 50.5, 20.7; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_4\text{S}_2\text{Na}$ ($\text{M} + \text{Na}$)⁺ 346.0184, found 346.0179; *ee* 值测定条件: Chiralcel OD-H column; $V(\text{hexane}) : V(\text{isopropanol}) = 85 : 15$; flow rate = 0.7 mL/min; UV detection at $\lambda = 220$ nm; $t_R = 43.6$ min (minor), 49.7 min (major).

(*R*)-5-苯基-3-苯磺酰基噁唑烷-2-酮(**2n**): 白色固体(29.2 mg, 产率 97%, 83% *ee*). m.p. 104 ~ 105 °C; $[\alpha]_D^{25} - 15.68$ (*c* 0.12, CH_2Cl_2); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.03 ~ 7.96 (m, 2H), 7.68 ~ 7.61 (m, 1H), 7.54 ~ 7.49 (m, 2H), 7.31 (dt, $J = 4.6, 1.7$ Hz, 3H), 7.20 ~ 7.15 (m, 2H), 5.46 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H), 4.37 (dd, $J = 9.4, 8.2$ Hz, 1H), 3.82 (dd, $J = 9.4, 7.7$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 150.4, 135.8, 135.1, 133.6, 128.5, 128.3, 128.1, 127.2, 124.5, 74.3, 50.6; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_4\text{SNa}$ ($\text{M} + \text{Na}$)⁺ 326.0463, found 326.0464; *ee* 值测定条件: Chiralcel AD-H column; $V(\text{hexane}) : V(\text{isopropanol}) = 85 : 15$; flow rate = 0.7 mL/min; UV detection at $\lambda = 220$ nm; $t_R = 36.9$ min (minor), 44.0 min (major).

(*R*)-5-苯基-3-(4-氟苯磺酰基)噁唑烷-2-酮(**2o**): 白色固体(30.3 mg, 产率 95%, 94% *ee*). m.p. 103 ~ 104 °C;

$[\alpha]_{\text{D}}^{25} -20.00$ (c 0.10, CH_2Cl_2); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.06~7.98 (m, 2H), 7.33~7.29 (m, 3H), 7.22~7.13 (m, 4H), 5.48 (t, $J=8.0$ Hz, 1H), 4.36 (dd, $J=9.3, 8.2$ Hz, 1H), 3.81 (dd, $J=9.4, 7.7$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 165.3 (d, $J=257.9$ Hz), 150.5, 135.0, 131.8 (d, $J=3.2$ Hz), 130.3 (d, $J=9.8$ Hz), 128.6, 128.2, 124.6, 115.7 (d, $J=22.8$ Hz), 74.5, 50.6; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ : -101.5; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{FNO}_4\text{S} (\text{M}+\text{H})^+$ 322.0549, found 322.0555; ee 值测定条件: Chiralcel AD-H column; $V(\text{hexane}) : V(\text{isopropanol})=85 : 15$; flow rate=0.7 mL/min; UV detection at $\lambda=220$ nm; $t_{\text{R}}=34.8$ min (minor), 36.9 min (major).

(*R*)-5-苯基-3-(4-三氟甲基苯磺酰基)噁唑烷-2-酮 (**2p**): 白色固体(35.8 mg, 产率 97%, 70% ee). m.p. 147~148 °C; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -24.57$ (c 0.10, CH_2Cl_2); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.21 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 7.86 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 7.42~7.39 (m, 3H), 7.26 (q, $J=3.6, 3.1$ Hz, 2H), 5.58 (t, $J=7.9$ Hz, 1H), 4.47 (dd, $J=9.4, 8.2$ Hz, 1H), 3.93 (dd, $J=9.4, 7.7$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 151.3, 140.3, 136.3, 136.0, 135.8, 129.8, 129.2, 129.0, 126.5 (q, $J=3.7$ Hz), 125.5, 75.7, 51.7; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ : -63.3; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{NO}_4\text{S} (\text{M}+\text{H})^+$ 372.0517, found 372.0522; ee 值测定条件: Chiralcel AD-H column; $V(\text{hexane}) : V(\text{isopropanol})=85 : 15$; flow rate=0.7 mL/min; UV detection at $\lambda=220$ nm; $t_{\text{R}}=20.8$ min (minor), 22.6 min (major).

(*R*)-5-苯基-3-(3,5-二甲基苯磺酰基)噁唑烷-2-酮 (**2q**): 白色固体(26.7 mg, 产率 81%, 92% ee). m.p. 115~116 °C; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -12.86$ (c 0.28, CH_2Cl_2); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.58 (s, 2H), 7.33~7.29 (m, 3H), 7.24 (s, 1H), 7.21~7.17 (m, 2H), 5.46 (t, $J=7.9$ Hz, 1H), 4.35 (dd, $J=9.4, 8.3$ Hz, 1H), 3.82 (dd, $J=9.4, 7.7$ Hz, 1H), 2.33 (s, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 150.4, 138.5, 135.5, 135.3, 135.2, 128.5, 128.1, 124.6, 124.5, 74.2, 50.6, 20.2; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{NO}_4\text{S} (\text{M}+\text{H})^+$ 332.0957, found 332.0952; ee 值测定条件: Chiralcel AD-H column; $V(\text{hexane}) : V(\text{isopropanol})=85 : 15$; flow rate=0.7 mL/min; UV detection at $\lambda=220$ nm; $t_{\text{R}}=19.9$ min (minor), 26.0 min (major).

3.2.3 氢化产物的应用转化

3.2.3.1 (*R*)-1-苯基-2-对甲苯磺酰胺基-1-乙醇(**3**)的合成

向化合物 **2a** (63.4 mg, 产率 0.2 mmol, 1.0 equiv.)的甲醇溶液中加入镁屑(48.0 mg, 产率 2 mmol, 10.0 equiv.), 反应液回流 2 h, 然后用饱和 NH_4Cl 水溶液稀释

反应混合物并用乙醚(5 mL×3)萃取. 有机相用无水 MgSO_4 干燥, 减压蒸除溶剂, 残余物经柱层析(石油醚/乙酸乙酯, $V : V=1 : 1$)分离得白色固体 **3** (50.7 mg, 产率 87%, 92% ee). m.p. 249~250 °C; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -34.97$ (c 0.17, CH_2Cl_2); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.73 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 7.36~7.26 (m, 7H), 4.97 (d, $J=28.6$ Hz, 1H), 4.82~4.78 (m, 1H), 3.29~3.22 (m, 1H), 3.06~3.00 (m, 1H), 2.53 (s, 1H), 2.42 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 143.6, 140.8, 136.7, 129.8, 128.7, 128.3, 127.1, 125.9, 72.8, 50.2, 21.5; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}-\text{O}_3\text{SNa} (\text{M}+\text{Na})^+$ 314.0827, found 314.0836; ee 值测定条件: Chiralcel OD-H column; $V(\text{hexane}) : V(\text{isopropanol})=80 : 20$; flow rate=0.7 mL/min; UV detection at $\lambda=220$ nm; $t_{\text{R}}=12.8$ min (major), 14.3 min (minor).

3.2.3.2 (*R*)-5-苯基噁唑烷-2-酮(**4**)的合成

氮气保护下向化合物 **2a** (126.8 mg, 0.4 mmol, 1.0 equiv.)中加入 SmI_2 的 THF 溶液(40 mL, 0.1 mol/L, 10.0 equiv.), 随后加入 Et_3N (0.1 mL, 8.0 mmol, 20.0 equiv.)和 H_2O (0.2 mL, 12.0 mmol, 30.0 equiv.). 反应液在加入 Et_3N 后立刻变白, 随后在室温下搅拌 1 h. 反应结束后加入酒石酸钾钠和碳酸钠水溶液, 水相用乙酸乙酯(40 mL×3)萃取, 合并有机相并用无水 Na_2SO_4 干燥, 减压蒸除溶剂, 残余物经薄层硅胶板(石油醚/乙酸乙酯, $V : V=1 : 1$)分离得白色固体 **4** (47.6 mg, 产率 73%, 93% ee). m.p. 87~89 °C; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -4.70$ (c 0.40, CH_2Cl_2); ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.52~7.34 (m, 5H), 5.90 (s, 1H), 5.65 (t, $J=8.2$ Hz, 1H), 4.01 (t, $J=8.7$ Hz, 1H), 3.57 (t, $J=8.2$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 159.8, 138.4, 129.0, 128.9, 125.7, 77.9, 48.3; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2 (\text{M}+\text{H})^+$ 164.0712, found 164.0710; ee 值测定条件: Chiralcel OD-H column; $V(\text{hexane}) : V(\text{isopropanol})=90 : 10$; flow rate=1 mL/min; UV detection at $\lambda=210$ nm; $t_{\text{R}}=22.6$ min (minor), 28.4 min (major).

3.2.3.3 (*R*)-5-(4-氟苯基)噁唑烷-2-酮(**6**)的合成

合成方法同 **4**, 得到白色固体 **6** (53.6 mg, 产率 74%, 95% ee). m.p. 107~108 °C; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -3.53$ (c 0.10, CH_2Cl_2); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.42~7.35 (m, 2H), 7.15~7.08 (m, 2H), 6.34 (s, 1H), 5.62 (t, $J=8.2$ Hz, 1H), 4.00 (t, $J=8.7$ Hz, 1H), 3.54 (t, $J=8.2$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 163.0 (d, $J=248.0$ Hz), 159.9, 134.2, 127.7 (d, $J=8.4$ Hz), 116.0 (d, $J=21.8$ Hz), 77.4, 48.4; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ : -112.5; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_9\text{H}_9\text{FNO}_2 (\text{M}+\text{H})^+$ 182.0617, found 182.0622; ee 值测定条件: Chiralcel OD-H column;

$V(\text{hexane}) : V(\text{isopropanol}) = 95 : 5$; flow rate = 1 mL/min; UV detection at $\lambda = 210$ nm; $t_R = 50.3$ min (minor), 56.4 min (major).

3.2.3.4 3-[(5*R*)-5-(4-氟苯基)-噁唑烷-2-酮]-苯甲腈(7)的合成

将 **6** (36.2 mg, 0.2 mmol, 1.0 equiv.)、3-溴苄氰 (36.4 mg, 0.2 mmol, 1.0 equiv.)、Xantphos (5.8 mg, 0.01 mmol, 5 mol%)以及叔丁醇钠(28.8 mg, 0.3 mmol, 1.5 equiv.)溶于 2 mL 甲苯, 再向溶液中加入 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (4.6 mg, 5×10^{-3} mmol, 2.5 mol%), 反应混合物回流 1 h, 加入 EtOAc (20 mL)和水(20 mL), 有机相用饱和食盐水(20 mL)洗涤, 再用无水 Na_2SO_4 干燥, 减压蒸除溶剂, 残余物经柱层析分离(石油醚/乙酸乙酯, $V : V = 3 : 1$)得到橙色固体产物 **7** (12.0 mg, 产率 21%, 95% ee). m.p. 132~133 °C; $[\alpha]_D^{25} - 3.59$ (c 0.10, CH_2Cl_2); ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.91~7.81 (m, 2H), 7.55~7.39 (m, 4H), 7.16 (dd, $J = 9.0, 6.8$ Hz, 2H), 5.70 (t, $J = 7.9$ Hz, 1H), 4.42 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 3.97 (t, $J = 8.2$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 163.2 (d, $J = 249.0$ Hz), 154.1, 138.9, 133.2, 130.1, 127.8 (d, $J = 8.5$ Hz), 127.5, 122.1, 121.0, 118.3, 116.3 (d, $J = 21.9$ Hz), 113.3, 73.7, 52.3; ^{19}F NMR (471 MHz, CDCl_3) δ : -111.5; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{FN}_2\text{O}_2$ ($M+H$) $^+$ 283.0883, found 283.0884; ee 值测定条件: Chiralcel OD-H column; $V(\text{hexane}) : V(\text{isopropanol}) = 80 : 20$; flow rate = 1 mL/min; UV detection at $\lambda = 210$ nm; $t_R = 24.4$ min (minor), 32.4 min (major).

辅助材料(Supporting Information) 其它催化体系中金属及配体的筛选以及模板底物中氮的保护基的筛选、化合物 **2a** 的 X 射线分析数据、4-取代噁唑-2-酮底物的合成与不对称氢化以及不对称催化反应底物及产物的 NMR 和 HPLC 图. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] (a) Barbachyn, M. R.; Ford, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 2010.
(b) Mukhtar, T. A.; Wright, G. D. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 529.
(c) Wan, Y.-D.; Chen, Z.-X.; Yang, G.-C. *Chin. J. Org. Chem.* **2005**, *25*, 1039 (in Chinese).
(万亚东, 陈祖兴, 杨桂春, 有机化学, **2005**, *25*, 1039.)
(d) Rensol, A. R.; Luehr, G. W.; Gordeev, M. F. *Bioorg. Med. Chem.* **2006**, *14*, 4227.
(e) Zappia, G.; Menendez, P.; Misiti, D.; Nevola, L.; Botta, B. *Mini-Rev. Med. Chem.* **2007**, *7*, 389.
(f) Das, B.; Rudra, S.; Yadav, A.; Ray, A.; Pandya, M.; Rattan, A.; Mehta, A. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2009**, *19*, 6424.
(g) Liang, F.; Chen, L.; Xing, G. *Chin. J. Org. Chem.* **2009**, *29*, 1317 (in Chinese).
(梁芬芬, 陈力, 邢国文, 有机化学, **2009**, *29*, 1317.)
(h) Shaw, K. J.; Barbachyn, M. R. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **2011**, *1241*, 48.
(i) Zhang, H.-Z.; Zhou, C.-H.; Geng, R.-X.; Ji, Q.-G. *Chin. J. Org. Chem.* **2011**, *31*, 1963 (in Chinese).
(张慧珍, 周成合, 耿蓉霞, 吉庆刚, 有机化学, **2011**, *31*, 1963.)
[2] Fujimoto, J.; Okamoto, R.; Noguchi, N. *J. Med. Chem.* **2017**, *60*, 8963.
[3] Slassi, A.; Joseph, B.; Ma, F.; Egle, I.; Clayton, I.; Isaac, M.; Swierczek, K. *US 20070275966*, **2007**.
[4] (a) Onodera, G.; Watabe, K.; Matsubara, M.; Oda, K.; Kezuka, S.; Takeuchi, R. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 2725.
(b) Li, W.; Wollenburg, M.; Glorius, F. *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 6260.
[5] Han, X.; Liu, R.; Ji, L. *J. Chromatogr. B* **2016**, *1008*, 108.
[6] Lu, C.; Luo, Z.; Huang, L. *Tetrahedron: Asymmetry* **2011**, *22*, 722.
[7] Wei, S.; Messerer, R.; Tsogoeva, S. B. *Chem.-Eur. J.* **2011**, *17*, 14380.
[8] For selected examples: (a) Puschin, N. A.; Mitic, R. V. *Leibigs Ann. Chem.* **1937**, 532, 300.
(b) Newma, M. S.; Kutner, A. J. *Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 4199.
(c) Ben, I. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 4962.
(d) Dyen, M. E.; Swern, D. *Chem. Rev.* **1967**, *67*, 197.
(e) Yoshida, T.; Kambe, N.; Murai, S.; Sonoda, N. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 3037.
(f) Bridgen, L. N.; Prol, J.; Alexander, B. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 3231.
(g) Ager, D. J.; Prakash, I.; Schaad, D. R. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 835.
(h) Kudo, N.; Taniguchi, M.; Furuta, S.; Sato, K.; Endo, T.; Honma, T. *J. Agric. Food Chem.* **1998**, *46*, 5305.
(i) Cynamon, M. H.; Klemens, S. P.; Sharpe, C. A.; Chase, S. *Antimicrob. Agents Chemother.* **1999**, *43*, 1189.
(j) Wang, G.; Hollingsworth, R. I. *Tetrahedron: Asymmetry* **2000**, *11*, 4429.
(k) Gabriele, B.; Salerno, G.; Costa, M.; Chiusoli, G. P. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 625.
(l) Ariza, X.; Pineda, O.; Urpi, F.; Vilarrasa, J. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 4995.
(m) Liu, J. M.; Peng, X. G.; Liu, J. H.; Zheng, S. Z.; Sun, W.; Xia, C. G. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 929.
(n) Patil, Y. P.; Tambade, P. J.; Jagtap, S. R.; Bhanage, B. M. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, *289*, 14.
[9] (a) Iwama, S.; Katsumura, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, *67*, 3363.
(b) Tingoli, M.; Testaferri, L.; Temparini, A.; Tiecco, M. J. *Org. Chem.* **1996**, *61*, 7085.
(c) Ueno, A.; Kayaki, Y.; Ikariya, T. *Green Chem.* **2013**, *15*, 425.
(d) Khan, A.; Xing, J.; Zhao, J.; Kan, Y.; Zhang, W.; Zhang, Y. J. *Chem.-Eur. J.* **2015**, *21*, 120.
[10] (a) Lebal, H.; Huard, K.; Lectard, S. J. *Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14198.
(b) Barman D. N.; Nicholas, K. M. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *2011*, 908.
[11] Wan, N. W.; Tian, J. W.; Zhou, X. Y.; Wang, H. H.; Cui, B. D.; Han, W. Y.; Chen, Y. Z. *Adv. Synth. Catal.* **2019**, *361*, 4651.
[12] (a) Noyori, R.; Takaya, H. *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 345.
(b) Tang, W.; Zhang, X. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3029.
(c) Johnson, N. B.; Lennon, I. C.; Moran, P. H.; Raasden, J. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1291.
(d) Ma, Y.-H.; Zhang, Y.-J.; Zhang, W.-B. *Chin. J. Org. Chem.* **2007**, *27*, 289 (in Chinese).
(马元辉, 张勇健, 张万斌, 有机化学, **2007**, *27*, 289.)
(e) Li, Y.; Zheng, Y.; Tian, F.; Zhang, Y.; Zhang, W. *Chin. J. Org. Chem.* **2009**, *29*, 1487 (in Chinese).
(李亚玺, 郑玉林, 田丰涛, 张勇健, 张万斌, 有机化学, **2009**, *29*, 1487.)
(f) Xie, J. H.; Zhu, S. F.; Zhou, Q. L. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1713.
(g) Verendel, J. J.; Pamies, O.; Dieguez, M.; Andersson, P. G. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 2130.
(h) Xie, J.; Zhou, Q. *Acta Chim. Sinica* **2014**, *72*, 778 (in Chinese).
(谢建华, 周其林, 化学学报, **2014**, *72*, 778.)

- (i) Wang, Y.; Zhang, Z.; Zhang, W. *Chin. J. Org. Chem.* **2015**, *35*, 528 (in Chinese).
 (王英杰, 张振锋, 张万斌, 有机化学, **2015**, *35*, 528.)
 (j) Yuan, Q.; Zhang, W. *Chin. J. Org. Chem.* **2016**, *36*, 274 (in Chinese).
 (袁乾家, 张万斌, 有机化学, **2016**, *36*, 274.)
 (k) Wang, Z.; Zhang, Z.; Liu, Y.; Zhang, W. *Chin. J. Org. Chem.* **2016**, *36*, 447 (in Chinese).
 (王志惠, 张振锋, 刘燕刚, 张万斌, 有机化学, **2016**, *36*, 447.)
 (l) Zhang, Z.; Butt, N. A.; Zhang, W. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 14769.
 (m) Wiesenfeldt, M. P.; Nairoukh, Z.; Dalton, T.; Glorius, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 10460.
 (n) Gu, X.; Li, X.; Xie, J.; Zhou, Q. *Acta Chim. Sinica* **2019**, *77*, 598 (in Chinese).
 (顾雪松, 李校根, 谢建华, 周其林, 化学学报, **2019**, *77*, 598.)
 (o) Dou, X.; Liu, D.; Zhang, W. *Chin. J. Pharm.* **2020**, *51*, 145 (in Chinese).
 (窦骁勇, 刘德龙, 张万斌, 中国医药工业杂志, **2020**, *51*, 145.)
 (p) Chen, J.; Zhang, W. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 4372 (in Chinese).
 (陈建中, 张万斌, 有机化学, **2020**, *40*, 4372.)
 (q) Zheng, Y.; Zhang, X.; Zhang, R.; Ma, B. *Green Synth. Catal.* **2021**, *2*, 393.
- [13] Wang, Q.; Tan, X.; Zhu, Z.; Dong, X. Q.; Zhang, X. *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 658.
 [14] Li, W.; Wollenburg, M.; Glorius, F. *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 6260.
 [15] Liu, Y.; Yi, Z.; Yang, X.; Wang, H.; Yin, C.; Wang, M.; Dong, X. Q.; Zhang, X. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 11153.
 [16] (a) Tian, F.; Yao, D.; Zhang, Y. J.; Zhang, W. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 9609.
 (b) Tian, F.; Yao, D.; Liu, Y.; Xie, F.; Zhang, W. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 1841.
 (c) Liu, Y.; Yao, D.; Li, K.; Tian, F.; Xie, F.; Zhang, W. *Tetrahedron* **2011**, *67*, 8445.
 (d) Liu, Y.; Zhang, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 2203.
 (e) Liu, Y.; Gridnev, I. D.; Zhang, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 1901.
 (f) Xia, J.; Yang, G.; Zhuge, R.; Liu, Y.; Zhang, W. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 18354.
 (g) Quan, M.; Tang, L.; Shen, J.; Yang, G.; Zhang, W. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 609.
 (h) Xia, J.; Nie, Y.; Yang, G.; Liu, Y.; Zhang, W. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 4884.
 (i) Meng, K.; Xia, J.; Wang, Y.; Zhang, X.; Yang, G.; Zhang, W. *Org. Chem. Front.* **2017**, *4*, 1601.
 (j) Xia, J.; Nie, Y.; Yang, G.; Liu, Y.; Gridnev, I. D.; Zhang, W. *Chin. J. Chem.* **2018**, *36*, 612.
 (k) Wang, Y.; Xia, J.; Yang, G.; Zhang, W. *Tetrahedron* **2018**, *74*, 477.
 (l) Yan, J.; Nie, Y.; Gao, F.; Yuan, Q.; Xie, F.; Zhang, W. *Tetrahedron* **2021**, *84*, 132003.
 (m) Nie, Y.; Li, J.; Yan, J.; Yuan, Q.; Zhang, W. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 5373.
 [17] Tobias, A.; Goran, H. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 503.

(Zhao, C.)