

具有紧密手性环境的联菲酚骨架磷酸的合成

岑守义 张志鹏*

(华东理工大学化学与分子工程学院 上海 200237)

摘要 以轴手性的 1,1'-联-2-萘酚(BINOL)和 1,1'-螺二氢茛-7,7'-二酚(SPINOL)为骨架的手性磷酸已经被广泛应用于不对称催化领域,在数以百计的反应中表现出了优秀的对映选择性.然而在位阻较小且不含芳环的底物参与的不对称催化反应中,这两类手性磷酸所表现出的对映选择性通常不理想,主要原因在于 BINOL 的 3,3'位取代基和 SPINOL 的 6,6'位取代基向外侧扩展的固有特性使得催化活性位点附近的手性环境相对宽松.为了发展适用于这类底物的手性磷酸催化剂,设计了一种以 9,9'-联-10-菲酚(BIFOL)为骨架的 1,1'位具有向内侧伸展的芳基取代基的具有紧密手性环境的磷酸,以廉价易得的间二溴苯为起始原料,首先合成关键中间体 8-溴-9-菲酚,再通过氧化偶联合成 1,1'位溴代的 BIFOL,然后利用 Suzuki-Miyaura 偶联反应引入芳基取代基,最后将芳基取代的 BIFOL 与三氯氧磷反应的产物磷酰氯水解,经过十二步反应合成了目标分子,并且通过单晶 X 射线衍射分析确定了其结构.

关键词 手性磷酸;紧密手性环境;联菲酚;9,9'-联-10-菲酚;8-溴-9-菲酚;有机分子催化剂;9,9'-联-10-菲酚(BIFOL)

Synthesis of Biphenanthrol-Based Confined Chiral Phosphoric Acid

Cen, Shouyi Zhang, Zhipeng*

(School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science & Technology, Shanghai 200237)

Abstract Chiral phosphoric acids derived from 1,1'-binaphthyl-2,2'-diol (BINOL) and 1,1'-spirobiindane-7,7'-diol (SPINOL) have been widely applied in asymmetric catalysis and displayed excellent enantioselectivities in hundreds of reactions. However, in catalytic asymmetric reactions that involve less sterically hindered nonaromatic substrates, these Brønsted acids usually provide unsatisfactory enantioselectivities due to the relatively loose chiral environment around the catalytically active site induced by the inherent orientational property of the 3,3'-substituents which extend outwardly. In order to develop chiral phosphoric acids that are compatible with these substrates, 9,9'-biphenanthryl-10,10'-diol (BIFOL)-based confined phosphoric acid was designed by introducing two aromatic substituents which extend inwardly onto the 1,1'-positions of BIFOL. By employing cheap and commercially available *m*-dibromobenzene as starting material, the key intermediate 8-bromophenanthren-9-ol which undergoes oxidative coupling to afford 1,1'-dibromo-9,9'-biphenanthryl-10,10'-diol was first synthesized. After introducing two aryl substituents through Suzuki-Miyaura coupling, the obtained aryl-substituted BIFOL was converted to the targeted molecule by reacting with phosphoryl chloride and hydrolyzing. The structure of the obtained phosphoric acid was confirmed by single crystal X-ray diffraction analysis.

Keywords chiral phosphoric acid; compact chiral environment; biphenanthrol; 9,9'-biphenanthryl-10,10'-diol; 8-bromophenanthren-9-ol; organocatalyst; 9,9'-biphenanthryl-10,10'-diol (BIFOL)

自从 Akiyama 和 Terada^[1]在 2004 年开创性地报道了手性磷酸催化的不对称 Mannich 反应,手性磷酸在不对称催化领域就受到了广泛关注^[2].手性磷酸已经发展成为一类优势手性催化剂,在数以百计的不对称催化反应中表现出了优秀的催化活性和对映选择性.例如周其林等^[3]发展了许多手性磷酸质子梭催化剂,通过与非手性金属铈催化剂结合,实现了重氮化合物对 N—H, S—

H 和 C—H 等键的对映选择性插入,高产率和高对映选择性制备了许多重要的手性化合物.游书力等^[4]利用手性磷酸催化剂发展了一系列不对称去芳构化反应,为合成手性杂环芳烃衍生物提供了重要方法.谭斌等^[5]将手性磷酸应用到不对称构建轴手性分子的反应中,发展了许多有很高应用价值的轴手性联芳基化合物的合成方法,并首次使用手性磷酸催化实现了 1,1'-螺二氢茛-7,7'-

* Corresponding author. E-mail: zhipengzhang@ecust.edu.cn

Received March 8, 2022; revised April 11, 2022; published online April 22, 2022.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21702059) and the Shanghai Pujiang Program (No. 18PJ1402200).

国家自然科学基金(No. 21702059)和上海市浦江人才计划(No. 18PJ1402200)资助项目.

二酚(SPINOL)衍生物的不对称合成^[6]。孙建伟等^[7]利用手性磷酸催化剂实现了氮杂环丙烷以及氮杂环丁烷的不对称开环反应,合成了一系列 β -氨基硫醚以及 β -手性胺衍生物,近期又发展了一种2,2',3,3'-四氢-1,1'-螺二氢非那烯-9,9'-二酚(SPHENOL)骨架的高效不对称合成方法^[8]。刘心元课题组^[9]报道了铜-手性磷酸催化的自由基引发的烯烃的双官能团化反应,发展了许多含手性季碳中心化合物的合成方法。史炳锋等^[10]利用手性磷酸和金属钯催化剂发展了多个不对称 sp^2 碳氢官能化反应,为不对称合成轴手性烯基衍生物提供了一种策略。杨晓瑜等^[11]将手性磷酸催化剂应用到一系列外消旋化合物的动力学拆分反应中,为合成手性叔醇和手性氨基醇等重要手性化合物提供了有效的方法。石枫课题组^[12]也发展了一系列手性磷酸催化的吲哚醇和吲哚烯基衍生物参与的新型不对称合成反应,为手性杂环化合物的合成提供了多种方法。从手性磷酸合成所用的手性骨架结构来看,最具代表性的有1,1'-联-2-萘酚(BINOL)骨架和SPINOL衍生的手性磷酸^[13](图1),此外还有H₈-BINOL, 1,1'-联苯-2,2'-二酚(BIPOL)和2,2'-二甲基-a,a,a',a'-四芳基-1,3-二氧戊环-4,5-二甲醇(TADDOL)骨架衍生的手性磷酸^[14]。Wulff和Antilla等发展的3,3'-二苯基-[2,2'-联萘]-1,1'-二酚(VANOL)和2,2'-二苯基-[3,3'-联菲]-4,4'-二酚(VAPOL)骨架衍生的手性磷酸^[15],在许多种不对称催化反应中具有良好手性诱导效果^[16]。尽管这些手性磷

酸在不对称催化领域已经取得了巨大成功,但在位阻较小且不含芳环的底物参与的不对称催化反应中却通常难以产生出令人满意的手性诱导^[17]。这主要由于BINOL的3,3'位取代基和SPINOL的6,6'位取代基向外侧扩展的固有特性使得催化活性中心附近的手性环境相对宽松,而VANOL和VAPOL为骨架的手性磷酸也难以提供适合这类底物的紧密的手性环境。List等^[18]发展了具有紧密手性环境的有机Brønsted酸催化剂亚氨基二磷酸盐(IDP)和亚氨基双磷酸酯亚氨酸酯(IDPi),它们在许多不对称催化反应中都有很好的手性诱导效果,包括一些位阻较小且不含芳环的底物参与的反应^[19]。受到这些工作的启发,我们以BIFOL为骨架,在1,1'位引入了向内侧伸展的芳基取代基,设计合成了一种具有紧密手性环境的磷酸,期待发展一类适合小位阻底物的手性磷酸催化剂(图1)。

1 结果与讨论

BIFOL骨架具有与BINOL骨架类似的刚性结构和轴手性特征^[20],更重要的是,如果在BIFOL的1,1'位引入大位阻取代基,那么取代基向内侧伸展的特性将有利于在催化活性位点附近构建更为紧密的手性环境。尽管非取代的BIFOL的合成已有报道^[21],但1,1'位具有取代基的BIFOL骨架及其衍生的手性磷酸的合成尚未有成功报道。构建BIFOL骨架通常采用菲酚氧化偶联的策略^[15d,22],Saá等^[23]发展的金属跨环锂化反应可以实现BIFOL的1,1'位的巯基或酯基官能化,但是没能实现BIFOL的1,1'位的卤化和芳基化。如Scheme 1所示,为了合成1,1'位具有芳基取代基的BIFOL骨架的手性磷酸,我们计划先合成1,1'位溴代的BIFOL衍生物2,再

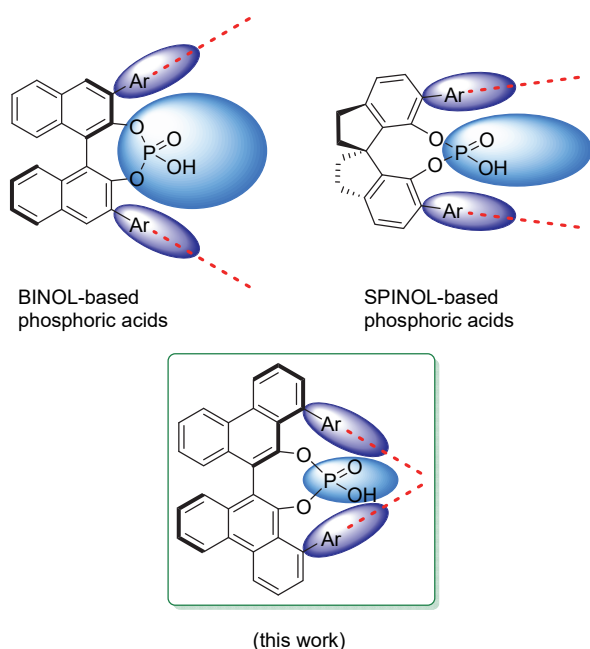
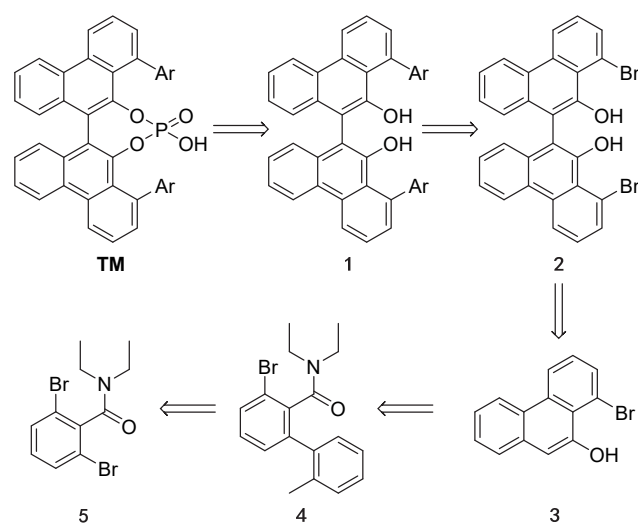


图1 以BINOL和SPINOL为骨架的手性磷酸以及一种具有紧密手性环境的联菲酚骨架手性磷酸

Figure 1 BINOL- and SPINOL-based chiral phosphoric acids and design of a confined chiral phosphoric acid based on 9,9'-biphenanthrolyl-10,10'-diol (BIFOL)



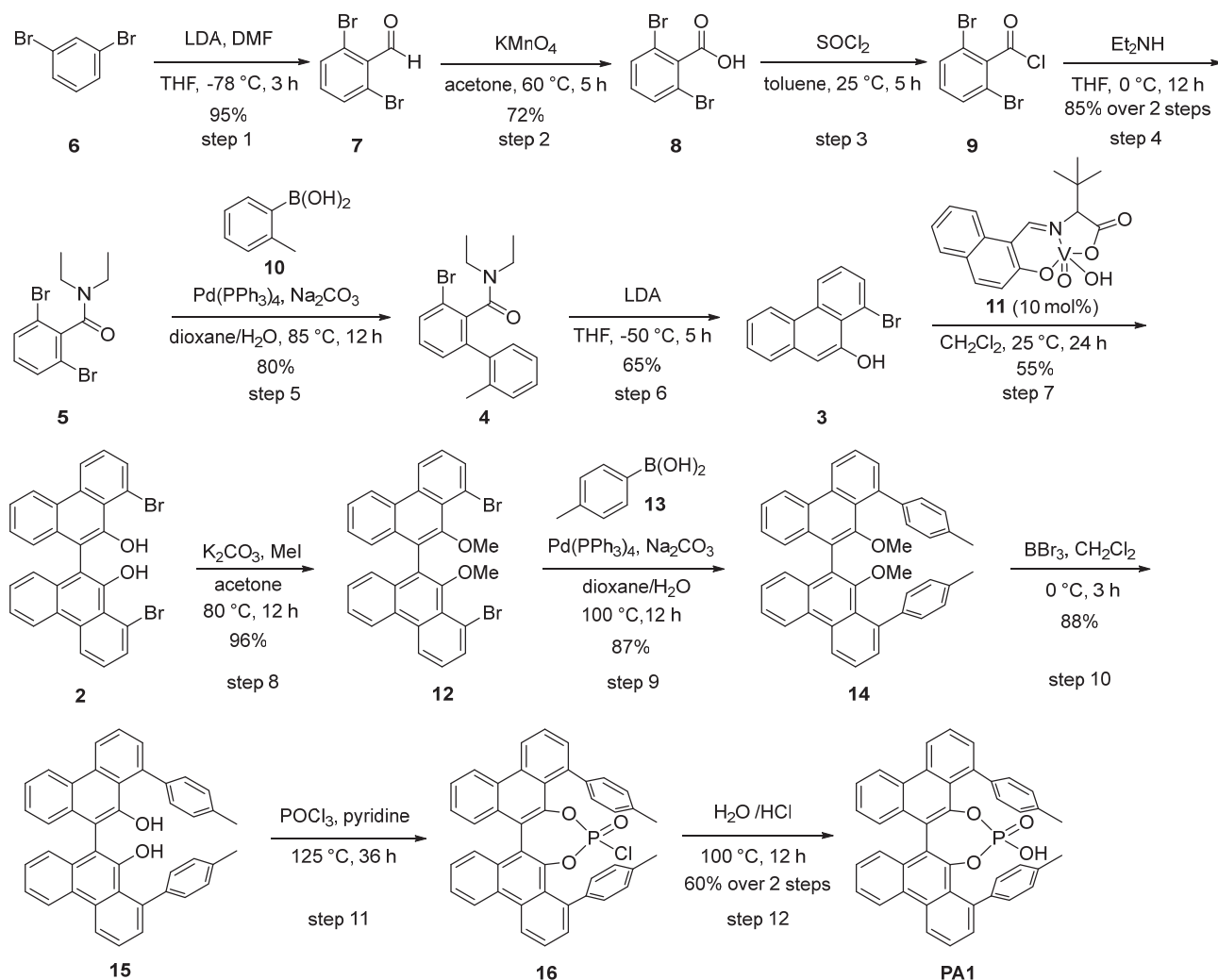
图式1 联菲骨架磷酸的反合成分析

Scheme 1 Retrosynthetic analysis for a BIFOL-based confined phosphoric acid

通过 Suzuki-Miyaura 偶联反应在 1,1'位引入芳基得到 **1**, 然后再合成相应的磷酸。由于在 BIFOL 的 1,1'位直接进行选择溴化难以实现, 我们计划先合成 8-溴-9-菲酚 **3**, 再利用氧化偶联反应合成 1,1'位溴代的 BIFOL 衍生物 **2**。值得注意的是, 8-溴-9-菲酚 **3** 的合成方法也尚未有相关报道。通常无官能团化的 9-菲酚主要采用菲的环氧化后再水解的方法合成或者直接利用 9-溴菲作为原料来制备^[24], 然而利用这些已知方法无法实现直接在 9-菲酚的 8 号位置引入所需的官能团。为了解决这一问题, 我们利用邻位定向金属化反应^[25], 通过酰胺的关环芳构化来实现化合物 **3** 的合成。

根据以上的合成路线设计, 需要先合成关键中间体 8-溴-9-菲酚(**3**)。如 Scheme 2 所示, 第一步以廉价易得的 1,3-二溴苯(**6**)为起始原料, 在强碱二异丙基氨基锂(LDA)作用下与 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)在 -78°C 反应 3 h, 可以 95% 的收率制备 1,3-二溴苯甲醛(**7**)^[26]。第二

步用高锰酸钾作为氧化剂, 丙酮作为溶剂, 将 1,3-二溴苯甲醛氧化成 1,3-二溴苯甲酸(**8**)^[27] (收率 72%)。第三步以氯化亚砷为氯化试剂将 **8** 转化为 1,3-二溴苯甲酰氯(**9**), 并直接将其用于下一步反应。第四步, 原位生成的 1,3-二溴苯甲酰氯(**9**)与二乙胺在四氢呋喃中反应, 以 85% 的收率生成化合物酰胺中间体 **5**^[28]。第五步, 化合物 **5** 与邻甲基苯硼酸 **10** 在四(三苯基膦)钯催化下进行 Suzuki-Miyaura 偶联反应得到化合物 **4**^[29] (收率 80%)。第六步, 在优化后的反应条件下, 化合物 **4** 在 LDA 的作用下顺利地发生邻位定向金属化反应, 进而继续发生环化芳构化, 以 65% 的收率得到关键中间体 **3**。第七步, 以金属钒-氧络合物 **11** 为催化剂^[22a,30], 二氯甲烷为溶剂, 将 8-溴-9-菲酚 **3** 进行氧化偶联得到 1,1'-二溴-9,9'-联菲-10,10'-二酚(**2**) (收率 55%)。成功合成了 1,1'位溴代的 BIFOL 衍生物 **2** 之后, 就可以通过 Suzuki-Miyaura 偶联反应在调节手性环境的关键位置 1,1'位引入各种取代基。



图式 2 手性磷酸 PA1 的合成路线
Scheme 2 Synthetic route for chiral phosphoric acid PA1

第八步, 为了避免酚羟基影响偶联反应的收率, 将其用甲基进行保护^[31]得到中间体 **12** (收率 96%)。第九步, 以对甲基苯基为例, 我们将化合物 **12** 与对甲基苯基硼酸 (**13**) 通过 Suzuki-Miyaura 偶联反应制备化合物 **14**。第十步, 化合物 **14** 在三溴化硼的作用下脱除甲基以 88% 的收率得到 1,1' 位具有对甲基苯基取代的 BIFOL 衍生物 **15**。最后化合物 **15** 在碱性条件下与三氯氧磷反应生成 BIFOL 骨架的磷酸氯 **16** 并原位水解以 60% 的收率得到目标产物手性磷酸 **PA1** (Scheme 2)。

在得到了以 BIFOL 为骨架的目标分子手性磷酸 **PA1** 后, 我们除了通过核磁共振氢谱、碳谱、磷谱和高分辨质谱等表征外, 还成功得到了 **PA1** 的单晶 (CCDC 2156060), 并通过单晶 X 射线衍射分析进一步确定了其结构 (图 2)。从晶体结构图可以看出, 手性磷酸 **PA1** 具有一个刚性的联菲酚骨架结构, 两个菲环处于接近相互垂直的位置, 磷原子与两个酚羟基氧原子以及骨架碳原子形成了一个扭曲的七元环结构, 两个对甲基苯基沿着 1,1' 位取代基的固有角度向内侧伸展, 在磷酸结构周围形成了一个很紧密的手性环境。

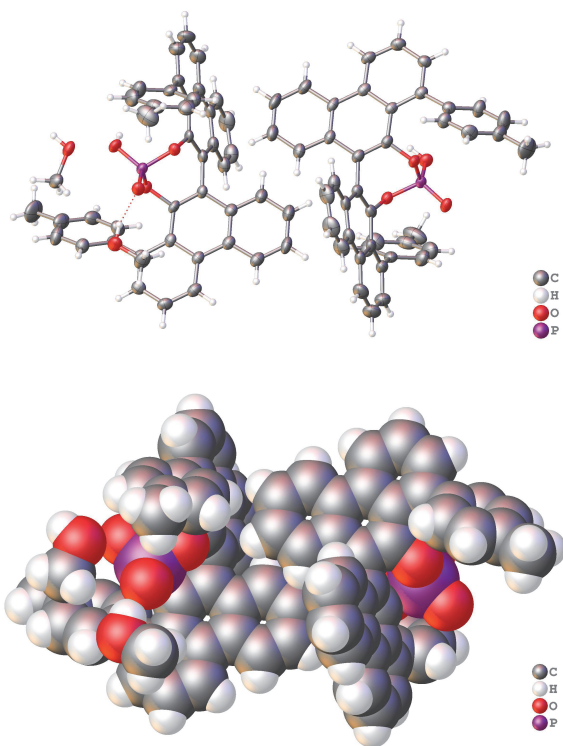


图 2 手性磷酸 **PA1** 的晶体结构图 (热椭球是在 30% 的概率水平)

Figure 2 Crystal structure of chiral phosphoric acid **PA1** (thermal ellipsoids at 30% probability)

2 结论

设计合成了一种具有紧密手性环境的基于 BIFOL

骨架的手性磷酸 **PA1**。以廉价易得的间二溴苯为起始原料, 经过关键中间体 8-溴-9-菲酚 (**3**) 和关键步氧化偶联反应等, 以总共十二步和 7% 的总收率合成了目标分子的外消旋体, 并对这种新颖的手性磷酸分子进行了全面的表征, 通过单晶 X 射线衍射分析确定了其结构。晶体结构显示 BIFOL 骨架上 1,1' 位芳基取代基以固有角度向内侧伸展, 在磷酸结构周围形成了一个紧密的手性环境。预测这一类具有紧密手性环境的 BIFOL 骨架的手性磷酸, 在不对称催化反应中将有很好的应用前景, 下一步我们将致力于获得这一类手性磷酸的单一对映异构体并将其应用到不对称催化反应中。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

核磁共振波谱在 Bruker AVANCE III 400 MHz 波谱仪上测定, 以 CDCl_3 或 $\text{DMSO}-d_6$ 为氘代溶剂; 单晶 X 射线衍射数据在 Bruker D8 Venture 衍射仪上采集; 高分辨质谱采用 Agilent Technologies 7250 GCQTOF (EI) 和 JEOL AccuTOF™ LC-plus 4G (ESI) 测定; 熔点通过 INESA SGW X-4 型数字显示显微熔点测定仪 (温度计未经校正) 测定。

本实验柱层析分离采用的是山西诺泰 300~400 目硅胶粉, 薄层层析采用的 SGF254 预涂硅胶板。有机溶剂和合成催化剂所需原料试剂等均采购自 Adamas, 百灵威, 毕得医药等试剂公司。有机溶剂 THF 和甲苯采用金属钠干燥, 在氮气氛围下以二苯甲酮为指示剂蒸馏后使用; CH_2Cl_2 用 CaH_2 干燥回流后使用; 实验中涉及无水无氧的操作均采用标准 Schlenk 技术。化合物 **5**, **7**, **8** 参考文献[26~28]报道的方法合成。

3.2 实验方法

3.2.1 3-溴-*N,N*-二乙基-2'-甲基-[1,1'-联苯]-2-甲酰胺 (**4**) 的合成

在氮气氛围下向 100 mL Schlenk 管中依次加入化合物 **5** (3.0 g, 8.96 mmol)、邻甲苯硼酸 **10** (1.21 g, 8.96 mmol)、四(三苯基磷)钯 (0.52 g, 0.45 mmol)、无水碳酸钠 (4.7 g, 44.7 mmol)、dioxane (10 mL) 和 H_2O (1.0 mL), 将反应混合物置于 85 °C 的恒温油浴中搅拌反应 12 h, 薄层色谱 (TLC) 监测反应进程, 待原料完全转化后, 硅藻土过滤, 滤液减压浓缩除去溶剂, 母液用二氯甲烷萃取 (10 mL × 3), 合并有机相, 有机相用饱和氯化钠水溶液洗涤, 并用无水硫酸钠干燥, 过滤后减压浓缩除去有机溶剂, 粗产物快速柱层析 [V (石油醚): V (乙酸乙酯) = 15:1] 纯化后得到 2.48 g 淡黄色油状产物 **4**, 产率 80%。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 比例为 1:1 的旋转异构体混合物) δ : 7.61~7.52 (m, 2H), 7.45 (d, J =6.4 Hz,

1H), 7.26~7.08 (m, 10H), 7.05~6.96 (m, 1H), 3.70~3.50 (m, 2H), 3.33~3.21 (m, 1H), 3.18~2.92 (m, 4H), 2.79~2.73 (m, 1H), 2.20 (s, 3H), 2.17 (s, 3H), 1.12 (t, $J=6.0$ Hz, 3H), 0.91 (t, $J=6.4$ Hz, 3H), 0.71 (t, $J=6.4$ Hz, 3H), 0.63 (t, $J=6.4$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 167.21, 167.16, 141.24, 139.66, 138.98, 138.96, 138.48, 138.14, 137.78, 137.65, 134.83, 131.71, 131.09, 130.12, 129.78, 129.45, 128.79, 128.12, 125.66, 124.57, 120.34, 119.55, 42.62, 42.19, 37.66, 37.40, 20.47, 20.25, 13.61, 13.57, 11.66, 11.43; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{-NOBr}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 346.0801, found 346.0804.

3.2.2 8-溴-9-菲酚(3)的合成

在氮气氛围下, 称取中间体 **4** (324 mg, 0.94 mmol) 置于 50 mL 干燥的 Schlenk 管中, 用 10 mL 无水 THF 搅拌溶解后置于 -50 °C 的恒温搅拌器中, 将 LDA (2.0 mol/L 的四氢呋喃/正庚烷/乙苯溶液) 1.2 mL (2.5 equiv.) 逐滴加到该反应体系中. 滴加完毕后, 在 -50 °C 的反应温度下继续搅拌 3 h. TLC 监测反应进程, 待原料完全转化后, 在反应体系下加入 2 mol/L 的硫酸溶液(1~2 mL) 淬灭反应, 减压蒸馏除去 THF, 母液用二氯甲烷萃取(10 mL $\times$ 3), 合并有机相, 有机相用饱和氯化钠洗涤, 并用无水硫酸钠干燥, 过滤后减压浓缩除去有机溶剂, 粗产物快速柱层析[(V (石油醚): V (乙酸乙酯)=10:1)]纯化后得到 166 mg 淡黄色固体产物 **3**, 产率 65%. m.p. 109~110 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.72 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 8.50 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.87 (s, 1H), 7.80 (dd, $J=7.6, 0.8$ Hz, 1H), 7.71 (dd, $J=8.0, 0.8$ Hz, 1H), 7.55 (ddd, $J=8.0, 7.2, 1.2$ Hz, 1H), 7.48 (ddd, $J=8.4, 7.2, 1.6$ Hz, 1H), 7.42 (t, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.29 (s, 1H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 149.74, 134.64, 133.23, 133.07, 127.92, 127.01, 126.90, 126.21, 124.78, 123.84, 123.08, 122.42, 116.07, 111.00; HRMS (EI-TOF) calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{BrO}$ $[\text{M}]^+$ 271.9831, found 271.9839.

3.2.3 1,1'-二溴-9,9'-联菲-10,10'-二酚(2)的合成

将 8-溴-9-菲酚 **3** (217 mg, 0.8 mmol) 置于 100 mL 圆底烧瓶中, 加入二氯甲烷(20 mL), 室温下加入钒催化剂 **11** (29 mg, 0.08 mmol), 敞口搅拌 24 h, TLC 监测反应进程, 待原料完全转化后, 减压蒸馏除去溶剂, 粗产物快速柱层析[(V (石油醚): V (乙酸乙酯)=15:1)]纯化后得到 120 mg 淡黄色固体产物 **2**, 产率 55%. m.p. 288~289 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.84 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 8.67 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.93 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.54~7.49 (m, 4H), 7.34 (t, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.22 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 6.98 (s, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ :

148.22, 135.01, 134.36, 132.12, 128.43, 127.78, 126.69, 125.25, 125.20, 123.43, 123.37, 122.85, 117.55, 112.86; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{NaBr}_2$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 564.9409, found 564.9425.

3.2.4 1,1'-二溴-10,10'-二甲氧基-9,9'-联菲(12)的合成

向干燥的 50 mL 封管中依次加入 1,1'-二溴-[9,9'-联菲]-10,10'-二酚(**2**, 195 mg, 0.36 mmol)、无水碳酸钾(248 mg, 1.8 mmol), 将反应体系置换氮气三次后, 用注射器加入 10 mL 丙酮, 氮气氛围下加入碘甲烷(153 mg, 1.08 mmol). 将反应体系置于 80 °C 的恒温油浴锅中搅拌 12 h. TLC 监测反应进程, 待原料完全转化后, 减压蒸馏除去溶剂, 粗产物快速柱层析[(V (石油醚): V (乙酸乙酯)=20:1)]纯化后得到 197 mg 白色固体产物 **12**, 产率 96%. m.p. 215~216 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.83 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 8.70 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 8.00 (d, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.58~7.53 (m, 2H), 7.51 (t, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.35~7.31 (m, 2H), 7.27~7.24 (m, 2H), 3.47 (s, 6H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 151.89, 134.95, 134.85, 132.93, 128.17, 127.71, 127.34, 126.84, 126.45, 126.23, 125.67, 123.26, 122.94, 117.78, 61.84; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{NaBr}_2$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 592.9722, found 592.9722.

3.2.5 1,1'-二(4-甲基苯基)-10,10'-二甲氧基-9,9'-联菲(14)的合成

在惰性气体氛围下, 依次向 100 mL Schlenk 反应管中加入 **12** (211 mg, 0.37 mmol)、对甲基苯硼酸 **13** (201 mg, 1.48 mmol)、无水碳酸钠(157 mg, 1.48 mmol)、四(三苯基磷)钯(43 mg, 0.037 mmol)、二氧六环(2.0 mL)和 H_2O (0.5 mL), 将反应混合物置于 100 °C 的油浴中搅拌反应 12 h, TLC 监测反应进程, 待原料完全转化后, 硅藻土过滤, 母液用二氯甲烷萃取(10 mL $\times$ 3), 合并有机相, 有机相用饱和氯化钠洗涤, 并用无水硫酸钠干燥, 过滤后减压浓缩除去有机溶剂, 粗产物快速柱层析[(V (石油醚): V (乙酸乙酯)=20:1)]纯化后得到 191 mg 白色固体产物 **14**, 产率 87%. m.p. 275~276 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.82 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 8.75 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.69 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.54~7.49 (m, 4H), 7.37~7.25 (m, 8H), 7.07 (d, $J=7.6$ Hz, 4H), 2.78 (d, $J=1.2$ Hz, 6H), 2.30 (s, 6H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 153.02, 141.38, 139.52, 135.78, 133.56, 133.07, 131.21, 129.36, 128.61, 127.62, 126.99, 126.73, 126.20, 125.75, 125.67, 124.72, 123.14, 122.50, 60.32, 21.27; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{44}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 617.2451, found 617.2457.

3.2.6 1,1'-二(4-甲基苯基)-(9,9'-联菲)-10,10'-二酚(**15**)的合成

取一干燥的 50 mL Schlenk 反应管, 加入底物 **14** (287 mg, 0.48 mmol), 将反应体系置换氮气 3 次, 用注射器加入 10 mL 无水二氯甲烷, 将反应体系置于 0 °C 下搅拌 10 min 后, 逐滴滴加 BBr₃ (17% in CH₂Cl₂, 1.44 mL, 1.44 mmol), 继续保持 0 °C 下搅拌 3 h. TLC 监测反应进程, 待原料完全转化后, 冰水淬灭反应, 反应液用二氯甲烷萃取(10 mL×3), 合并有机相, 有机相用饱和氯化钠洗涤, 并用无水硫酸钠干燥, 过滤后减压浓缩除去有机溶剂, 粗产物快速柱层析 [*V*(石油醚): *V*(乙酸乙酯)=15:1] 纯化后得到 239 mg 白色固体产物 **15**, 产率 88%. m.p. 293~294 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.81 (d, *J*=8.4 Hz, 2H), 8.70 (d, *J*=7.6 Hz, 2H), 7.66 (t, *J*=6.6 Hz, 2H), 7.50~7.10 (m, 16H), 5.65~5.56 (m, 2H), 2.31 (s, 6H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 149.46, 140.27, 138.75, 137.16, 133.01, 132.40, 130.81, 129.42, 129.22, 129.03, 128.73, 127.64, 126.97, 126.42, 125.19, 124.52, 123.31, 122.82, 122.68, 111.76, 21.29; HRMS (ESI-TOF) calcd for C₄₂H₃₀O₂Na [M+Na]⁺ 589.2138, found 589.2143.

3.2.7 2-羟基-4,19-二(4-甲基苯基菲)-[9,10-d:9',10'-f][1,3,2]二氧杂磷 2-氧化物(**PA1**)的合成

向干燥的 25 mL 反应管中加入化合物 **15** (50 mg, 0.088 mmol)、吡啶(1.0 mL)、三氯氧磷(34 mg, 0.22 mmol), 反应体系在 125 °C 下反应 36 h 后, 冷却至室温, 加入水(1.0 mL)和盐酸(6 mol/L, 3.0 mL)后继续在 100 °C 下反应 12 h. 反应完成后, 硅藻土过滤, 二氯甲烷萃取(10 mL×3), 合并有机相, 有机相用饱和氯化钠溶液洗涤, 2 mol/L 盐酸洗涤, 最后用无水硫酸钠干燥, 过滤后减压浓缩除去有机溶剂, 粗产物快速柱层析 [*V*(二氯甲烷): *V*(甲醇)=20:1] 分离得到 33 mg 白色固体产物 **PA1**, 收率 60%. **PA1** 的单晶通过室温下溶剂 [*V*(甲醇): *V*(二氯甲烷): *V*(正己烷)≈1:1:1] 缓慢挥发法获得. m.p. >300 °C; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 8.93 (d, *J*=8.4 Hz, 4H), 7.69 (t, *J*=7.8 Hz, 2H), 7.59~7.54 (m, 2H), 7.41~7.38 (m, 3H), 7.34~7.29 (m, 5H), 7.15~6.65 (m, 6H), 2.23 (s, 6H); ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 147.64, 147.54, 141.59, 140.07, 133.76, 132.00, 131.70, 130.77, 128.83, 127.32, 127.15, 126.73, 126.56, 125.93, 125.00, 123.57, 121.98, 121.16, 121.14, 20.85; ³¹P NMR (162 MHz, DMSO-*d*₆) δ: -1.98 (s); HRMS (ESI-TOF) calcd for C₄₂H₂₉O₄PNa [M+Na]⁺ 651.1701, found 651.1697.

辅助材料(Supporting Information) 目标化合物 **PA1**, 中间体化合物 **2~4**, **12**, **14**, **15** 的核磁共振氢谱和碳谱图以及化合物 **PA1** 的晶体结构数据(CCDC 2156060). 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] (a) Akiyama, T.; Itoh, J.; Yokota, K.; Fuchibe, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 1566.
(b) Uruguchi, D.; Terada, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5356.
- [2] (a) Akiyama, T.; Mori, K. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 9277.
(b) Parmar, D.; Sugiono, E.; Raja, S.; Rueping, M. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 9047.
(c) Xu, B.; Zhu, S.-F.; Xie, X.-L.; Shen, J.-J.; Zhou, Q.-L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 11483.
(d) Sedgwick, D. M.; Grayson, M. N.; Fustero, S.; Barrio, P. *Synthesis* **2018**, *50*, 1935.
(e) Cheng, J. K.; Xiang, S.-H.; Li, S.; Ye, L.; Tan, B. *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 4805.
(f) Zheng, C.; You, S.-L. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2498.
(g) Li, S.; Xiang, S.-H.; Tan, B. *Chin. J. Chem.* **2020**, *38*, 213.
(h) Lin, X.; Wang, L.; Han, Z.; Chen, Z. *Chin. J. Chem.* **2021**, *39*, 802.
(i) Zhou, X.-L.; Su, Y.-L.; Wang, P.-S.; Gong, L.-Z. *Acta Chim. Sinica* **2018**, *76*, 857 (in Chinese).
(周霄乐, 苏永亮, 汪普生, 龚流柱, 化学学报, **2018**, *76*, 857.)
(j) Sheng, F.-T.; Li, Z.-M.; Zhang, Y.-Z.; Sun, L.-X.; Zhang, Y.-C.; Tan, W.; Shi, F. *Chin. J. Chem.* **2020**, *38*, 583.
(k) Mo, N.-F.; Yu, L.; Zhang, Y.; Yao, Y.-H.; Kou, X.; Ren, Z.-H.; Guan, Z.-H. *CCS Chem.* **2020**, *2*, 1775.
(l) Lv, X.; Liu, S.; Zhou, S.; Dong, G.; Xing, D.; Xu, X.; Hu, W. *CCS Chem.* **2020**, *2*, 1903.
- [3] (a) Yang, L.-L.; Ouyang, J.; Zou, H.-N.; Zhu, S.-F.; Zhou, Q.-L. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 6401.
(b) Yang, L.-L.; Evans, D.; Xu, B.; Li, W.-T.; Li, M.-L.; Zhu, S.-F.; Houk, K. N.; Zhou, Q.-L. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 12394.
(c) Li, Y.; Zhao, Y.-T.; Zhou, T.; Chen, M.-Q.; Li, Y.-P.; Huang, M.-Y.; Xu, Z.-C.; Zhu, S.-F.; Zhou, Q.-L. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 10557.
(d) Li, M.; Chen, M.; Xu, B.; Zhu, S.; Zhou, Q. *Acta Chim. Sinica* **2018**, *76*, 883 (in Chinese).
(李茂霖, 陈梦青, 徐彬, 朱守非, 周其林, 化学学报, **2018**, *76*, 883.)
(e) Ren, Y.-Y.; Zhu, S.-F.; Zhou, Q.-L. *Org. Biomol. Chem.* **2018**, *16*, 3087.
(f) Guo, J.-X.; Zhou, T.; Xu, B.; Zhu, S.-F.; Zhou, Q.-L. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 1104.
(g) Xu, B.; Li, M.-L.; Zuo, X.-D.; Zhu, S.-F.; Zhou, Q.-L. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8700.
- [4] (a) Xia, Z.-L.; Xu-Xu, Q.-F.; Zheng, C.; You, S.-L. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 286.
(b) Cai, Q.; Liu, C.; Liang, X.-W.; You, S.-L. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4588.
(c) Zhou, Y.; Xia, Z.-L.; Gu, Q.; You, S.-L. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 762.
(d) Xia, Z.-L.; Zheng, C.; Wang, S.-G.; You, S.-L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 2653.
(e) Xia, Z.-L.; Zheng, C.; Xu, R.-Q.; You, S.-L. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 3150.
(f) Duan, D.; Yin, Q.; Wang, S.; Gu, Q.; You, S. *Acta Chim. Sinica* **2014**, *72*, 1001 (in Chinese).
(段德河, 殷勤, 王守国, 顾庆, 游书力, 化学学报, **2014**, *72*, 1001.)
- [5] (a) Zhang, J.; Yu, P.; Li, S.-Y.; Sun, H.; Xiang, S.-H.; Wang, J.; Houk, K. N.; Tan, B. *Science* **2018**, *361*, 1087.
(b) Yang, J.; Zhang, J.-W.; Bao, W.; Qiu, S.-Q.; Li, S.; Xiang, S.-H.;

- Song, J.; Zhang, J.; Tan, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 12924.
- (c) An, Q.-J.; Xia, W.; Ding, W.-Y.; Liu, H.-H.; Xiang, S.-H.; Wang, Y.-B.; Zhong, G.; Tan, B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 24888.
- (d) Mao, J.-H.; Wang, Y.-B.; Yang, L.; Xiang, S.-H.; Wu, Q.-H.; Cui, Y.; Lu, Q.; Lv, J.; Li, S.; Tan, B. *Nat. Chem.* **2021**, *13*, 982.
- (e) Zhang, L.; Shen, J.; Wu, S.; Zhong, G.; Wang, Y.-B.; Tan, B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 23077.
- (f) Xia, W.; An, Q.-J.; Xiang, S.-H.; Li, S.; Wang, Y.-B.; Tan, B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 6775.
- (g) Wang, Y.-B.; Yu, P.; Zhou, Z.-P.; Zhang, J.; Wang, J.; Luo, S.-H.; Gu, Q.-S.; Houk, K. N.; Tan, B. *Nat. Catal.* **2019**, *2*, 504.
- (h) Da, B.-C.; Xiang, S.-H.; Li, S.; Tan, B. *Chin. J. Chem.* **2021**, *39*, 1787.
- [6] Li, S.; Zhang, J.-W.; Li, X.-L.; Cheng, D.-J.; Tan, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 16561.
- [7] (a) Qian, D.; Chen, M.; Bissember, A. C.; Sun, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 3763.
- (b) Sun, S.; Wang, Z.; Li, S.; Zhou, C.; Song, L.; Huang, H.; Sun, J. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 554.
- [8] Zhang, R.; Ge, S.; Sun, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 12445.
- [9] (a) Li, Z.-L.; Fang, G.-C.; Gu, Q.-S.; Liu, X.-Y. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 32.
- (b) Zeng, Y.; Liu, X.-D.; Guo, X.-Q.; Gu, Q.-S.; Li, Z.-L.; Chang, X.-Y.; Liu, X.-Y. *Sci. China Chem.* **2019**, *62*, 1529.
- (c) Lin, J.-S.; Li, T.-T.; Lin, J.-R.; Jiao, G.-Y.; Gu, Q.-S.; Cheng, J.-T.; Guo, Y.-L.; Hong, X.; Liu, X.-Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 1074.
- (d) Lin, J.-S.; Wang, F.-L.; Dong, X.-Y.; He, W.-W.; Yuan, Y.; Chen, S.; Liu, X.-Y. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14841.
- (e) Cheng, Y.-F.; Dong, X.-Y.; Gu, Q.-S.; Yu, Z.-L.; Liu, X.-Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 8883.
- (f) Lin, J.-S.; Dong, X.-Y.; Li, T.-T.; Jiang, N.-C.; Tan, B.; Liu, X.-Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9357.
- (g) Yu, P.; Lin, J.-S.; Li, L.; Zheng, S.-C.; Xiong, Y.-P.; Zhao, L.-J.; Tan, B.; Liu, X.-Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 11890.
- (h) Wang, Z.; Cheng, J.-T.; Shi, Z.; Wang, N.; Zhan, F.; Jiang, S.-P.; Lin, J.-S.; Jiang, Y.; Liu, X.-Y. *ChemCatChem* **2021**, *13*, 185.
- (i) Li, X.-F.; Lin, J.-S.; Wang, J.; Li, Z.-L.; Gu, Q.-S.; Liu, X.-Y. *Acta Chim. Sinica* **2018**, *76*, 878 (in Chinese).
- (李雪飞, 林进顺, 王建, 李忠良, 顾强帅, 刘心元, 化学学报, **2018**, *76*, 878.)
- (j) Wang, F.-L.; Dong, X.-Y.; Lin, J.-S.; Zeng, Y.; Jiao, G.-Y.; Gu, Q.-S.; Guo, X.-Q.; Ma, C.-L.; Liu, X.-Y. *Chem* **2017**, *3*, 979.
- [10] (a) Liao, G.; Zhang, T.; Jin, L.; Wang, B.-J.; Xu, C.-K.; Lan, Y.; Zhao, Y.; Shi, B.-F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*, e202115221.
- (b) Jin, L.; Zhang, P.; Li, Y.; Yu, X.; Shi, B.-F. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 12335.
- (c) Zhan, B.-B.; Jia, Z.-S.; Luo, J.; Jin, L.; Lin, X.-F.; Shi, B.-F. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 9693.
- (d) Zhan, B.-B.; Wang, L.; Luo, J.; Lin, X.-F.; Shi, B.-F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 3568.
- (e) Luo, J.; Zhang, T.; Wang, L.; Liao, G.; Yao, Q.-J.; Wu, Y.-J.; Zhan, B.-B.; Lan, Y.; Lin, X.-F.; Shi, B.-F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 6708.
- [11] (a) Guo, Z.; Xie, J.; Hu, T.; Chen, Y.; Tao, H.; Yang, X. *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 9394.
- (b) Tang, M.; Gu, H.; He, S.; Rajkumar, S.; Yang, X. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 21334.
- (c) Pan, Y.; Wang, D.; Chen, Y.; Zhang, D.; Liu, W.; Yang, X. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 8443.
- (d) Chen, Y.; Zhu, C.; Guo, Z.; Liu, W.; Yang, X. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 5268.
- (e) Pan, Y.; Jiang, Q.; Rajkumar, S.; Zhu, C.; Xie, J.; Yu, S.; Chen, Y.; He, Y.-P.; Yang, X. *Adv. Syn. Catal.* **2021**, *363*, 200.
- (f) Liu, W.; Jiang, Q.; Yang, X. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 23598.
- (g) He, F.; Shen, G.; Yang, X. *Chin. J. Chem.* **2022**, *40*, 15.
- [12] (a) Zhang, Y.-C.; Jiang, F.; Shi, F. *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 425.
- (b) Li, T.-Z.; Liu, S.-J.; Sun, Y.-W.; Deng, S.; Tan, W.; Jiao, Y.; Zhang, Y.-C.; Shi, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 2355.
- (c) Ma, C.; Jiang, F.; Sheng, F.-T.; Jiao, Y.; Mei, G.-J.; Shi, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 3014.
- (d) Tan, W.; Li, X.; Gong, Y.-X.; Ge, M.-D.; Shi, F. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 15901.
- (e) Shi, F.; Zhang, H.-H.; Sun, X.-X.; Liang, J.; Fan, T.; Tu, S.-J. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 3465.
- (f) Zhao, J.-J.; Sun, S.-B.; He, S.-H.; Wu, Q.; Shi, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 5460.
- (g) Wang, J.-Y.; Sun, M.; Yu, X.-Y.; Zhang, Y.-C.; Tan, W.; Shi, F. *Chin. J. Chem.* **2021**, *39*, 2163.
- [13] (a) Birman, V. B.; Rheingold, A. L.; Lam, K.-C. *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 125.
- (b) Zhang, J.-H.; Liao, J.; Cui, X.; Yu, K.-B.; Zhu, J.; Deng, J.-G.; Zhu, S.-F.; Wang, L.-X.; Zhou, Q.-L.; Chung, L. W.; Ye, T. *Tetrahedron: Asymmetry* **2002**, *13*, 1363.
- (c) Brunel, J. M. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 857.
- [14] (a) Cram, D. J.; Helgeson, R. C.; Peacock, S. C.; Kaplan, L. J.; Domeier, L. A.; Moreau, P.; Koga, K.; Mayer, J. M.; Chao, Y.; Siegel, M. G.; Hoffman, D. H.; Sogah, G. D. Y. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 1930.
- (b) Chen, X.-H.; Xu, X.-Y.; Liu, H.; Cun, L.-F.; Gong, L.-Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14802.
- (c) Furuno, H.; Kambara, T.; Tanaka, Y.; Hanamoto, T.; Kagawa, T.; Inanaga, J. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 6129.
- (d) Shigeyoshi, K.; Nobuyuki, T.; Masatoshi, M.; Hiroshi, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, *60*, 2307.
- (e) Frankland, P. F.; Twiss, D. F. *J. Chem. Soc. Trans.* **1904**, *85*, 1666.
- (f) Akiyama, T.; Saitoh, Y.; Morita, H.; Fuchibe, K. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1523.
- [15] (a) Desai, A. A.; Wulff, W. D. *Synthesis* **2010**, 3670.
- (b) Bao, J.; Wulff, W. D.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3814.
- (c) Bao, J.; Wulff, W. D.; Dominy, J. B.; Fumo, M. J.; Grant, E. B.; Rob, A. C.; Whitcomb, M. C.; Yeung, S. M.; Ostrander, R. L.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3392.
- (d) Hu, G.; Holmes, D.; Gendhar, B. F.; Wulff, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14355.
- (e) Ding, Z.; Osminski, W. E. G.; Ren, H.; Wulff, W. D. *Org. Process Res. Dev.* **2011**, *15*, 1089.
- (f) Desai, A. A.; Huang, L.; Wulff, W. D.; Rowland, G. B.; Antilla, J. C. *Synthesis* **2010**, 2106.
- [16] (a) Rowland, G. B.; Zhang, H.; Rowland, E. B.; Chennamadhavuni, S.; Wang, Y.; Antilla, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15696.
- (b) Li, G.; Liang, Y.; Antilla, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5830.
- (c) Rowland, E. B.; Rowland, G. B.; Rivera-Otero, E.; Antilla, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12084.
- (d) Zheng, W.; Zhang, Z.; Kaplan, M. J.; Antilla, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3339.
- (e) Larson, S. E.; Li, G.; Rowland, G. B.; Junge, D.; Huang, R.; Woodcock, H. L.; Antilla, J. C. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2188.
- (f) Larson, S. E.; Baso, J. C.; Li, G.; Antilla, J. C. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5186.
- [17] (a) Lee, S.; Kim, S. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 3345.
- (b) Lu, G.; Birman, V. B. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 356.
- (c) Zhuang, M.; Du, H. *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 1460.
- (d) Liao, S.; Ćorić, I.; Wang, Q.; List, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10765.
- (e) Zhang, Q.-W.; Fan, C.-A.; Zhang, H.-J.; Tu, Y.-Q.; Zhao, Y.-M.; Gu, P.; Chen, Z.-M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 8572.
- (f) Huang, D.; Wang, H.; Xue, F.; Guan, H.; Li, L.; Peng, X.; Shi, Y. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 6350.
- (g) Terada, M.; Tanaka, H.; Sorimachi, K. *Synlett* **2008**, 1661.
- [18] (a) Ćorić, I.; List, B. *Nature* **2012**, *483*, 315.
- (b) Das, S.; Liu, L.; Zheng, Y.; Alachraf, M. W.; Thiel, W.; De, C.

- K.; List, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9429.
- (c) Liu, L.; Kaib, P. S. J.; Tap, A.; List, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10822.
- (d) Schreyer, L.; Properzi, R.; List, B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 12761.
- [19] (a) Grossmann, O.; Maji, R.; Aukland, M. H.; Lee, S.; List, B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*, doi:10.1002/anie.202115036.
- (b) Díaz-Oviedo, C. D.; Maji, R.; List, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 20598.
- (c) Das, S.; Mitschke, B.; De, C. K.; Harden, I.; Bistoni, G.; List, B. *Nat. Catal.* **2021**, *4*, 1043.
- (d) Amatov, T.; Tsuji, N.; Maji, R.; Schreyer, L.; Zhou, H.; Leutzsch, M.; List, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 14475.
- (e) Ghosh, S.; Das, S.; De, C. K.; Yepes, D.; Neese, F.; Bistoni, G.; Leutzsch, M.; List, B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 12347.
- (f) Schreyer, L.; Kaib, P. S. J.; Wakchaure, V. N.; Obradors, C.; Properzi, R.; Lee, S.; List, B. *Science* **2018**, *362*, 216.
- (g) Gatzemeier, T.; Turberg, M.; Yepes, D.; Xie, Y.; Neese, F.; Bistoni, G.; List, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 12671.
- [20] (a) Yamamoto, K.; Fukushima, H.; Nakazaki, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1490.
- (b) Yamamoto, K.; Fukushima, H.; Okamoto, Y.; Hatada, K.; Nakazaki, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1111.
- [21] (a) Takizawa, S.; Koda, J.; Yoshida, Y.; Sako, M.; Breukers, S.; Enders, D.; Sasai, H. *Tetrahedron* **2014**, *70*, 1786.
- (b) Xie, S.; Wu, F.; Huang, W. *Acta Sci. Nat. Univ. Sunyatseni* **1986**, *25*, 18 (in Chinese).
- (谢颂凯, 吴峰, 黄文洪, 中山大学学报(自然科学版), **1986**, *25*, 18.)
- [22] (a) Takizawa, S.; Katayama, T.; Kameyama, C.; Onitsuka, K.; Suzuki, T.; Yanagida, T.; Kawaia, T.; Sasai, H. *Chem. Commun.* **2008**, 1810.
- (b) Takizawa, S.; Rajesh, D.; Katayama, T.; Sasai, H. *Synlett* **2009**, 1667.
- (c) Aydin, J.; Kumar, K. S.; Sayah, M. J.; Wallner, O. A.; Szabó, K. *J. J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 4689.
- [23] Saá, J. M.; Morey, J.; Frontera, A.; Deyá, P. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1105.
- [24] (a) Gualandi, A.; Savoini, A.; Saporetto, R.; Franchi, P.; Lucarini, M.; Cozzi, P. G. *Org. Chem. Front.* **2018**, *5*, 1573.
- (b) Norman, D. W.; Carraz, C. A.; Hyett, D. J.; Pringle, P. G.; Sweeney, J. B.; Orpen, A. G.; Phetmung, H.; Wingad, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6840.
- (c) Gao, H.; Zhou, Z.; Kwon, D.-H.; Coombs, J.; Jones, S.; Behnke, N. E.; Ess, D. H.; Kürti, L. *Nat. Chem.* **2017**, *9*, 681.
- (d) Furusho, Y.; Tsunoda, A.; Aida, T. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1996**, 183.
- [25] Snieckus, V. *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 879.
- [26] Luliński, S.; Serwatowski, J. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 5384.
- [27] Tashiro, M.; Nakayama, K. *Org. Prep. Proced. Int.* **1984**, *16*, 379.
- [28] (a) Eaton, P. E.; Martin, R. M. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2728.
- (b) Leggio, A.; Belsito, E. L.; Luca, G. D.; Gioia, M. L. D.; Leotta, V.; Romio, E.; Siciliano, C.; Liguori, A. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 34468.
- [29] Jørgensen, K. B.; Rantanen, T.; Dörfler, T.; Snieckus, V. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 9410.
- [30] (a) Nakajima, K.; Kojima, M.; Fujita, J. *Chem. Lett.* **1986**, *15*, 1483.
- (b) Hon, S.-W.; Li, C.-H.; Kuo, J.-H.; Barhate, N. B.; Liu, Y.-H.; Wang, Y.; Chen, C.-T. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 869.
- [31] Lim, J. Y. C.; Marques, I.; Félix, V.; Beer, P. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 12228.

(Cheng, F.)