

钯催化烯烃的不对称 Aza-Wacker 反应: 高效合成手性 1,3-噁嗪烷-2-酮

杨新拓^a 陈品红^a 刘国生^{*,a,b}

(^a 中国科学院上海有机化学研究所 金属有机化学国家重点实验室 沪港化学合成联合实验室
分子合成科学卓越创新中心 中国科学院大学 上海 200032)

(^b 华东师范大学 庄长恭研究所 上海 200062)

摘要 报道了以氨基甲酸酯为氮亲核试剂的钯催化烯烃的分子内不对称 aza-Wacker 反应. 该反应利用 C-6 位丙基取代的吡啶噁唑啉为手性配体, 苯醌(BQ)为氧化剂, 以良好到优秀的产率、优秀的对映选择性实现了手性 1,3-噁嗪烷-2-酮类化合物的高效合成, 机理研究表明反应通过烯烃的分子内不对称胺钯化启动, 继而发生烷基钯的 β -氢消除得到目标产物.

关键词 氮杂 Wacker 反应; 钯催化; 不对称胺钯化; 手性 1,3-噁嗪烷-2-酮; 手性吡啶噁唑啉

Asymmetric Palladium-Catalyzed Aza-Wacker Reaction of Alkenes: Efficient Synthesis of Chiral 1,3-Oxazinan-2-ones

Yang, Xintuo^a Chen, Pinhong^a Liu, Guosheng^{*,a,b}

(^a State Key Laboratory of Organometallic Chemistry and Shanghai Hongkong Joint Laboratory in Chemical Synthesis, Center for Excellence in Molecular Synthesis, Shanghai Institute of Organic Chemistry, University of Chinese Academy of Sciences, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032)

(^b Chang-Kung Chuang Institute, East China Normal University, Shanghai 200062)

Abstract A Pd-catalyzed asymmetric aza-Wacker-type reaction with N-Ts carbamate as the nucleophile has been developed, which employed a C-6 substituted pyridinyl-oxazoline as the chiral ligand and benzoquinone (BQ) as the oxidant. This reaction provides an efficient access to chiral 1,3-oxazinan-2-ones with good efficiency and excellent enantioselectivity. Mechanistic studies indicated that the reaction is initiated by an intramolecular asymmetric aminopalladation.

Keywords aza-Wacker; palladium catalysis; asymmetric aminopalladation; chiral 1,3-oxazinan-2-ones; chiral pyridinyl-oxazoline

手性 1,3-噁嗪烷-2-酮片段广泛存在于天然产物以及药物分子中, 如抗生素丝紫霉素, 具有抗肿瘤活性的安丝菌素 P-3, 以及微管蛋白抑制剂美登素(图 1)^[1]. 此外, 手性 1,3-噁嗪烷-2-酮可以通过简单的脱保护反应, 得到天然产物以及药物中常见的手性 1,3-氨基醇类化合物, 如洛匹那韦和负霉素(图 1)^[2]. 因此, 发展简洁高效地合成手性 1,3-噁嗪烷-2-酮类化合物的方法学一直受

到有机化学家的关注. 目前基于含烯基氨基甲酸酯底物的钯催化烯烃分子内氧化胺化反应(aza-Wacker)是合成这类结构的高效方法之一^[3-4]. 但是相应的不对称反应报道很少^[4], 因此, 如何高效合成手性 1,3-噁嗪烷-2-酮类化合物仍是值得关注的问题.

钯催化烯烃的分子内 aza-Wacker 反应是合成含氮杂环的重要方法^[5], 但是与不对称 Wacker 反应相比, 不

* Corresponding author. E-mail: gliu@mail.sioc.ac.cn

Received August 16, 2022; revised October 9, 2022; published online October 12, 2022.

Project supported by the National Key R&D Program of China (No. 2021YFA1500050), the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21971255, 91956202, 21790330, 21821002), the Science and Technology Commission of Shanghai Municipality (Nos. 19590750400, 21520780100, 17JC1401200), the Key Research Program of Frontier Sciences of Chinese Academy of Sciences (No. QYZDJSSW-SLH055) and the International Partnership Program of Chinese Academy of Sciences (No. 121731KYSB20190016).

国家重点研发计划(No. 2021YFA1500050)、国家自然科学基金(Nos. 21971255, 91956202, 21790330, 21821002)、中国科学院前沿科学重点研究计划(No. QYZDJSSW-SLH055)和中国科学院国际伙伴计划(No. 121731KYSB20190016)资助项目.

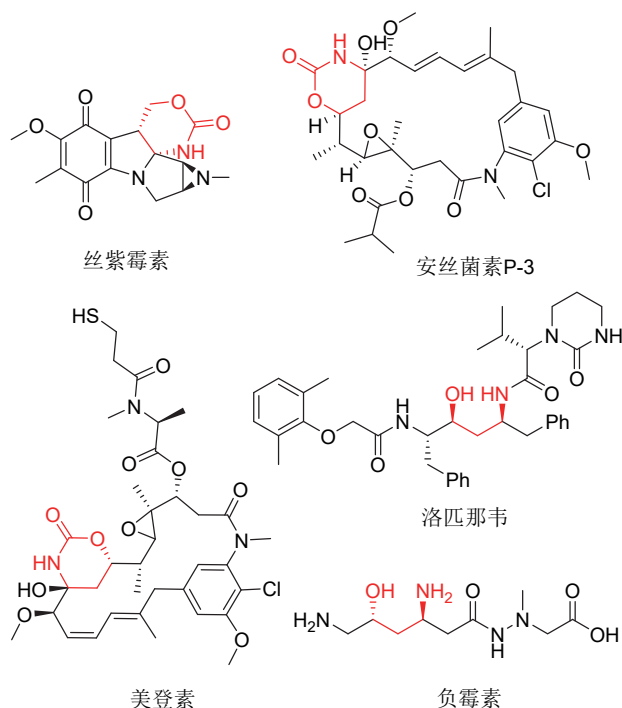
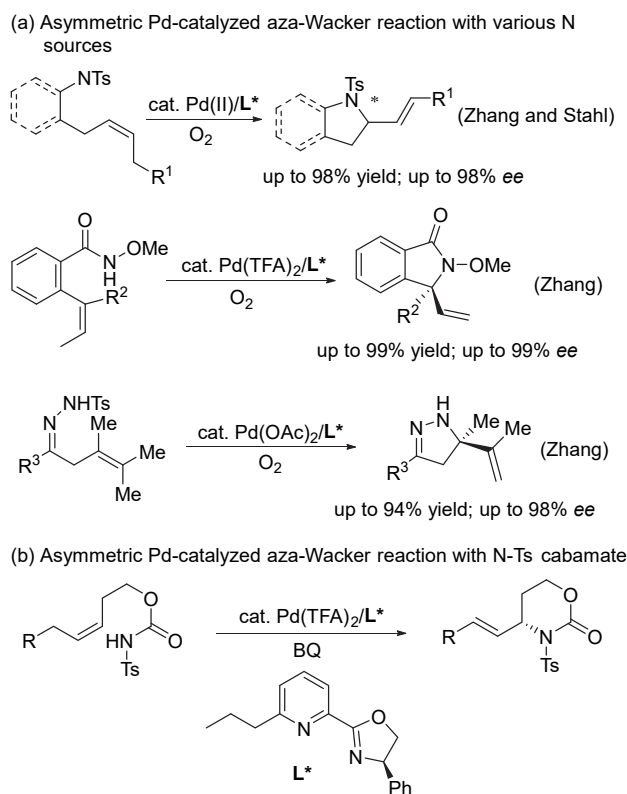


图1 手性 1,3-噁嗪烷-2-酮以及 1,3-氨基醇的药物分子

Figure 1 Drugs bearing chiral 1,3-oxazinan-2-ones and 1,3-amino alcohols

对称 aza-Wacker 反应报道较少^[6]. 张万斌^[7]和 Stahl^[8]等分别以芳基磺酰胺和烷基磺酰胺为氮亲核试剂, 实现了钯催化烯烃的分子内 aza-Wacker 反应, 以高对映选择性地合成了手性吡啶和四氢吡咯类化合物(Scheme 1a). Sasai 等^[9]也报道了类似的反应, 实现了手性六元含氮杂环的构建. 张万斌等还报道了以芳基羟胺和芳基磺酰肼作为亲核试剂的 aza-Wacker 反应, 发展了高效合成手性异吡啶和吡啶酮类化合物的新方法^[10-11]. 杨丹等^[12]报道了芳基丙烯酰胺的 aza-Wacker 及碳钯化串联反应, 构建了手性吡啶结构. 虽然上述报道成功地实现了钯催化的不对称 aza-Wacker 反应, 但是以氨基甲酸酯作为氮亲核试剂的不对称氧化胺化反应仍是非常少见的.

Bäckvall 等^[13]报道了 N-Ts 氨基甲酸酯作为氮亲核试剂的 aza-Wacker 反应, 以高非对映选择性地得到反式噁唑烷酮类产物, 但是对映选择性反应未见报道. 近年来, 本课题组^[14]发展了新型的 C(6)位取代吡啶噁唑啉(Pyox)配体, 实现了钯催化烯烃分子内不对称胺化官能化反应. 此外还发现这类配体可以催化简单末端烯烃的不对称钯化反应^[15], 实现了烯烃的分子间不对称双乙酸酯化^[16a]、氧羰基化^[16b]以及氢氧化等反应^[17]. 基于上述研究, 我们设想这类新型 C(6)位取代吡啶噁唑啉是否可以促进氨基甲酸酯的不对称 aza-Wacker 反应. 在此, 我们报道基于氨基甲酸酯的钯催化烯烃的分子内不对称 aza-Wacker 反应, 实现了手性 1,3-噁嗪烷-2-酮类化



图式1 钯催化烯烃的分子内不对称氮杂 Wacker 反应

Scheme 1 Asymmetric Pd-catalyzed intramolecular aza-Wacker reactions of alkenes

合物的高效合成(Scheme 1c).

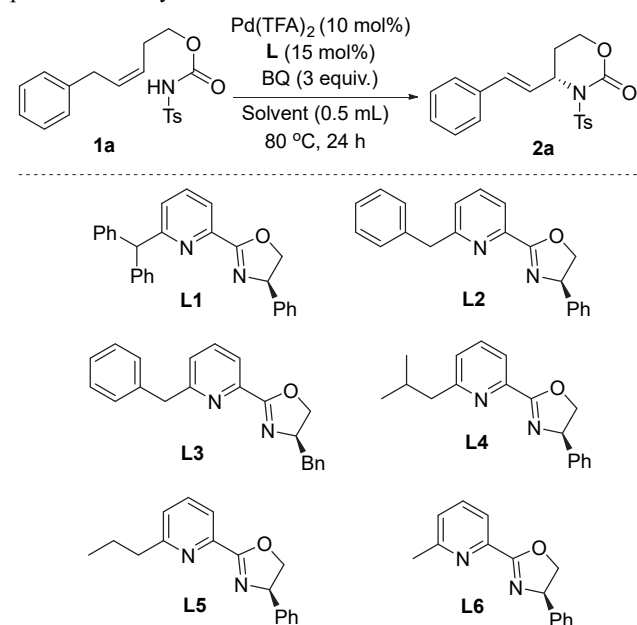
2 结果与讨论

首先, 针对顺式烯烃连接的氨基甲酸酯 **1a** 为标准底物的氧化胺化反应展开研究(表 1). 当以三氟乙酸钯为催化剂, 苯醌为氧化剂, 1,2-二氯乙烷(DCE)为溶剂, 在 80 °C 下对各种 6-位取代的吡啶噁唑啉(Pyox)配体进行筛选. 当采用 C-6 位二苯甲基取代的 Pyox-L1 配体时, 反应能以 86% 的产率, 51% 的对映选择性生成目标产物 **2a** (Entry 1). 采用苯基取代的 Pyox-L2 配体, 反应的对映选择性略有提高(57% ee, Entry 2). 当 Pyox 的噁唑啉环上取代基由苯基变成苄基时(L3), 反应的产率和对映选择性均有明显的下降(Entry 3). 当 Pyox 的吡啶 C-6 位取代基由苯基(L2)换为异丁基(L4), 可以明显提高反应的对映选择性(Entry 4). 进一步减小吡啶 C-6 位取代基位阻为丙基取代基时(L5), 反应以 68% 的产率, 84% ee 值得到目标产物 **2a** (Entry 5), 但是继续减少取代位阻至甲基时(L6), 反应的收率和对映选择性均有下降(53% 产率, 77% ee) (Entry 6). 随后, 以 L5 为最佳配体对反应溶剂进行筛选. 当使用含氯溶剂[DCE、二氯甲烷(DCM)、三氯乙烯(TCE)]时, 反应给出中等收率及良好的对映选择性(Entries 5, 7, 8). 当使用苯类溶剂(苯、甲苯、氯苯、

三氟甲苯)时,反应产率大幅度提高(85%~96%),且以良好的对映选择性(80%~85%)获得目标化合物 **2a** (Entries 9~12). 令人惊喜的是,当使用醚类溶剂(四氢呋喃、1,4-二氧六环)时,反应以大于 91%的对映选择性得到目标化合物(Entries 13, 14). 通过混合溶剂筛选发现当三氟甲苯与 1,4-二氧六环的体积比为 1:4, 反应效果最佳,以 85%的产率, 94%的对映选择性得到胺化环化产物 **2a** (Entry 15).

表 1 钯催化烯炔的不对称 Aza-Wacker 反应条件优化^a

Table 1 Optimization of the reaction conditions of asymmetric palladium-catalyzed Aza-Wacker reaction



Entry	Ligand	Solvent	Yield ^b /%	ee ^c /%
1	L1	DCE	86	51
2	L2	DCE	81	57
3	L3	DCE	66	50
4	L4	DCE	70	78
5	L5	DCE	68	84
6	L6	DCE	53	77
7	L5	DCM	66	81
8	L5	TCE	69	83
9	L5	Toluene	85	80
10	L5	Benzene	90	80
11	L5	PhCl	87	84
12	L5	PhCF ₃	96	85
13	L5	THF	44	91
14	L5	Dioxane	43	94
15	L5	PhCF ₃ /dioxane (V: V=1:4)	85	94

^a Reaction conditions: **1a** (0.1 mmol), Pd(TFA)₂ (10 mol%), **L** (15 mol%), BQ (3 equiv.), solvent (0.5 mL). ^b Yield was determined by ¹H NMR. ^c ee values were determined by high-pressure liquid chromatography (HPLC) on a chiral stationary phase.

随后,考察了分子内不对称 aza-Wacker 反应的烯基氨基甲酸酯底物范围(表 2). 当苯环上带有不同位置烷

基取代的甲基时,反应都以优秀的收率和对映选择性得到目标产物 **2b**, **2c** 和 **2f**. 其次,芳烃上取代基的电性对反应的影响不大;比如苯环上有给电子官能团如叔丁基(**2d**, **2g**)以及甲氧基(**2e**, **2h**)取代基时,反应能够以 78%~86%的产率,高对映选择性(91%~97%)地得到手性 1,3-噁嗪-2-酮类化合物;苯基对位有卤素取代(**2j**, **2k**)时,反应给出中等到良好的产率(56%~78%)以及高对映选择性(90%~91%);而苯基间位有吸电子酯基取代(**2l**)时,反应依然以 78%的产率和 95%的高对映选择性得到相应手性目标产物. 另外,该反应也能够兼容缩醛(**2i**)和硅醚(**2m**). 对于 2-萘基(**2n**)和 1-萘基(**2o**)取代的底物,反应能以 81%~85%的产率以及 90%~94%的 ee 值得到手性 1,3-噁嗪-2-酮类化合物. 通过对产物 **2o** 的 X 射线单晶结构分析确定手性 1,3-噁嗪-2-酮类化合物的绝对构型为 S 构型. 当底物中没有芳基时,顺-3-戊烯-1-醇衍生的氨基甲酸酯反应仅能以 58%的产率, 70%的对映选择性得到目标产物 **2p**. 该结果表明在该反应中,烯炔的位阻对反应的对映选择性具有十分显著地影响.

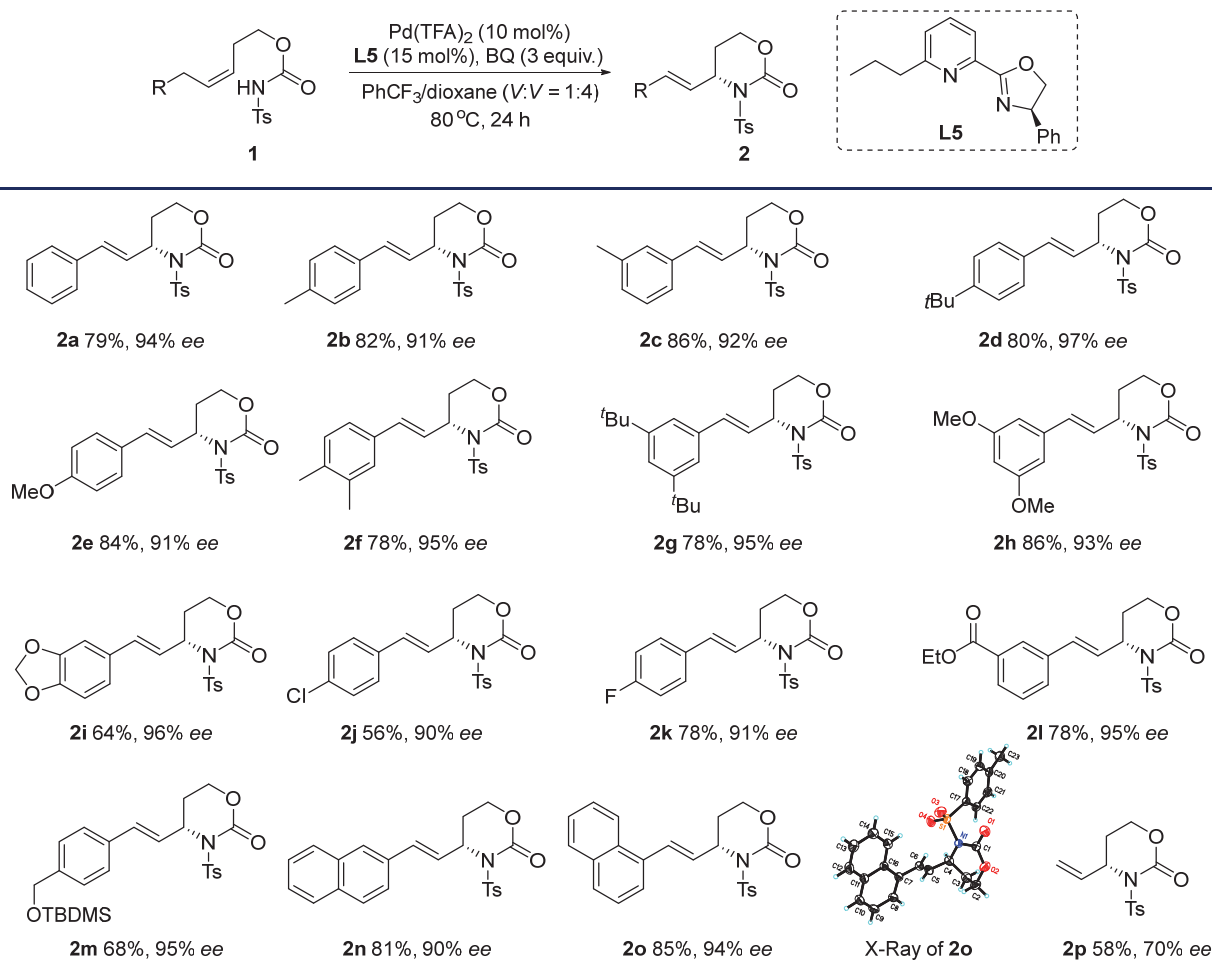
根据文献报道^[13,18],反应存在两种可能的机理过程(Scheme 2a):以底物 **1p** 为例,一种是底物通过与钯配位,首先发生烯丙位碳氢键活化得到手性烯丙基钯中间体(int.I),随后发生分子内的亲核取代的胺化反应得到烯丙基胺化产物 **2p** (path a);另一种是底物中的烯炔通过与金属钯配位,随后发生烯炔的胺钯化反应得到相应的手性烷基钯中间体(int.II),随后经 β -氢消除得到目标产物 **2p** (path b). 为了区分这两种途径,设计合成了末端烯炔底物 **1q**;如果反应经历的是烯丙基钯中间体,那么 **1q** 也可以发生烯丙位的碳氢键活化得到与 **1p** 相同的烯丙基钯中间体,从而得到胺化环化产物 **2p**. 然而在标准条件下,烯炔底物 **1q** 的反应并没有检测到产物 **2p** (Scheme 2b),且原料基本全部保留. 由此可见,反应经历 path b 途径的可能性很大. 在该过程中,丙基取代的手性吡啶噁唑啉配体对反应的活性和对映选择性的影响很大. 对于底物 **1q** 而言,由于反应可能要经历活化能更高的七元环过渡态,烯炔的分子内胺钯化不容易发生.

3 结论

综上所述,本研究发展了基于氨基甲酸酯为亲核试剂的钯催化烯炔的不对称 aza-Wacker 反应,为手性 1,3-噁嗪-2-酮类化合物的合成提供了高效的新方法. 通过发展丙基取代的手性吡啶噁唑啉配体,可以实现顺式-5-芳基-3-戊烯-1-醇衍生的氨基甲酸酯的不对称胺化环化反应,以良好到优秀的产率和高对映选择性得到目标产物. 机理实验表明,反应通过烯炔的胺钯化反应得

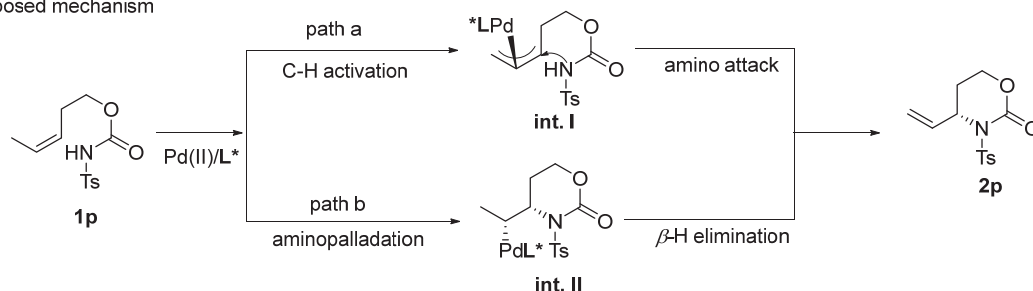
表 2 钯催化烯烃的不对称 Aza-Wacker 反应的底物范围

Table 2 Substrates scope of asymmetric palladium-catalyzed Aza-Wacker reaction

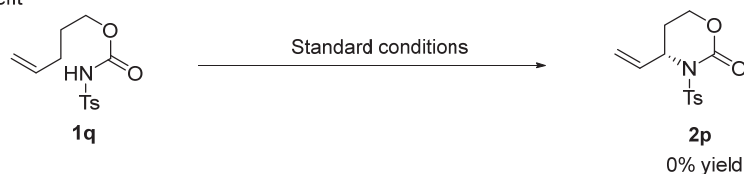


Reaction conditions: **1** (0.5 mmol), $\text{Pd}(\text{TFA})_2$ (16.6 mg 10 mol%), **L5** (20 mg, 15 mol%), BQ (162 mg, 3 equiv.), $\text{PhCF}_3/\text{dioxane}$ (2.5 mL, $V:V = 1:4$). Isolated yields, *ee* values were determined by HPLC on a chiral stationary phase.

(a) Proposed mechanism



(b) Control experiment



图式 2 钯催化烯烃的不对称 Aza-Wacker 反应机理研究

Scheme 2 Mechanistic studies of asymmetric palladium-catalyzed Aza-Wacker reaction

到相应的手性烷基钯中间体, 随后经 β -氢消除得到目标产物。

4 实验部分

4.1 仪器与试剂

^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{19}F NMR 用 Varian 400-MR, Agilent 400-MR, Bruker 400-MR 核磁共振仪测定, ^1H NMR 以 CDCl_3 中的 CHCl_3 (δ 7.26) 为内标, ^{13}C NMR (100 MHz) 的内标为 CDCl_3 (δ 77.0); IR 谱在 Bio-Rad FIS-185 型红外光谱仪上测定; ESI-MS 在 Agilent LC/MSD SL 或 Shimadzu LCMS-2010EV 上测定; HRMS (EI) 在 Waters GCT CA 176 型质谱仪上测定; 比旋光值在 Perkin Elmer 341 MC 自动旋光仪上测定; *ee* 值在 Waters 2487-600E, Waters ACQUITY UPC2 和 Agilent Series HPLC 上测定; X-ray 用 Bruker CCD Smart APEX 衍射仪在石墨单色 $\text{Mo K}\alpha$, $\text{Cu K}\alpha$, $\text{Ga K}\alpha$ 射线下收集数据. 快速柱层析使用烟台化工厂生产的硅胶(200~300 目或 300~400 目). 温度计未经校正.

4.2 实验方法

取三氟乙酸钨(16.6 mg, 0.05 mmol, 10 mol%), 配体 **L5** (20 mg, 0.075 mmol, 15 mol%) 于 10 mL 封管中, 加入氨基甲酸酯类底物 **1** (0.5 mmol)、苯醌(162 mg, 0.5 mol, 3 equiv.), 抽换气三次, 使体系处于氮气保护下, 取三氟甲苯和 1,4-二氧六环(2.5 mL, $V:V=1:4$) 加入反应体系, 于 80 °C 下反应 24 h. 反应结束后, 加入乙酸乙酯(10 mL)稀释, 过硅胶短柱, 减压浓缩后柱层析(乙酸乙酯/石油醚, $V:V=2:1$) 分离得到产物.

(*S,E*)-4-苯乙烯基-3-对甲苯磺酰基-1,3-噁嗪烷-2-酮 (**2a**): 141.2 mg, 产率 79%, 94% *ee*, 粘稠状液体. $[\alpha]_{\text{D}}^{23.0} + 14.89$ (c 2.10, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.91 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.37~7.31 (m, 5H), 7.30~7.23 (m, 2H), 6.62 (d, $J=16.8$ Hz, 1H), 6.14 (dd, $J=16.0$, 6.4 Hz, 1H), 5.40~5.40 (m, 1H), 4.43~4.31 (m, 2H), 2.41~2.35 (m, 4H), 2.09~2.04 (m, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 148.4, 145.0, 135.4, 135.3, 133.8, 129.5, 129.1, 128.7, 128.4, 126.6, 125.6, 64.8, 56.3, 28.1, 21.6; IR (neat) ν : 2920, 1745, 1597, 1408, 1267, 1154, 699, 607, 544 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}_4\text{NaS}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 380.0927, found 380.0925. HPLC (IA-H, 0.46 cm $\times$ 25 cm, 5 μm , $V(\text{正己烷})/V(\text{异丙醇})=70/30$, 流速 1.0 mL/min, 检测波长 214 nm), 保留时间=10.06 min (major), 19.32 min (minor).

(*S,E*)-4-(4-甲基苯乙烯基)-3-对甲苯磺酰基-1,3-噁嗪烷-2-酮 (**2b**): 151.7 mg, 产率 82%, 91% *ee*, 粘稠状液体. $[\alpha]_{\text{D}}^{23.1} + 19.27$ (c 1.60, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.90 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.25~7.14 (m, 6H), 6.58 (d, $J=15.6$ Hz, 1H), 6.08 (dd, $J=15.6$, 6.4 Hz, 1H),

5.39~5.38 (m, 1H), 4.39~4.31 (m, 2H), 2.41 (s, 3H), 2.36~2.31 (m, 4H), 2.06~2.03 (m, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 148.5, 144.9, 138.4, 135.5, 133.8, 132.5, 129.6, 129.4, 129.1, 126.6, 124.5, 64.8, 56.4, 28.2, 21.6, 21.2; IR (neat) ν : 2979, 1724, 1598, 1155, 1086, 814, 666, 605, 524; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_4\text{NaS}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 394.1084, found 394.1080. HPLC (IA-H, 0.46 cm $\times$ 25 cm, 5 μm , $V(\text{正己烷})/V(\text{异丙醇})=70/30$, 流速 1.0 mL/min, 检测波长 214 nm), 保留时间=16.26 min (minor), 19.69 min (major).

(*S,E*)-4-(3-甲基苯乙烯基)-3-对甲苯磺酰基-1,3-噁嗪烷-2-酮 (**2c**): 159.8 mg, 产率 86%, 92% *ee*, 粘稠状液体. $[\alpha]_{\text{D}}^{23.2} + 10.58$ (c 2.90, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.92 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.24~7.22 (m, 3H), 7.15~7.11 (m, 3H), 6.59 (d, $J=16.0$ Hz, 1H), 6.14 (dd, $J=16.0$, 6.4 Hz, 1H), 5.40~5.39 (m, 1H), 4.39~4.30 (m, 2H), 2.41 (s, 3H), 2.38~2.33 (m, 4H), 2.08~2.04 (m, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 148.3, 144.8, 138.1, 135.3, 135.1, 133.6, 129.2, 129.0, 128.4, 127.2, 125.4, 123.6, 64.7, 56.3, 27.8, 21.4, 21.1; IR (neat) ν : 3058, 2913, 1725, 1503, 1249, 1159, 1036, 732, 668, 540 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_4\text{NaS}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 394.1084, found 394.1079. HPLC (IA-H, 0.46 cm $\times$ 25 cm, 5 μm , $V(\text{正己烷})/V(\text{异丙醇})=90/10$, 流速 1.0 mL/min, 检测波长 214 nm), 保留时间=13.28 min (minor), 14.05 min (major).

(*S,E*)-4-(4-叔丁基苯乙烯基)-3-对甲苯磺酰基-1,3-噁嗪烷-2-酮 (**2d**): 168.2 mg, 产率 80%, 97% *ee*, 粘稠状液体. $[\alpha]_{\text{D}}^{24.6} + 15.83$ (c 1.90, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.93 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.39 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.30~7.28 (m, 4H), 6.61 (d, $J=16.0$ Hz, 1H), 6.12 (dd, $J=16.0$, 6.0 Hz, 1H), 5.44~5.39 (m, 1H), 4.40~4.34 (m, 2H), 2.43~2.39 (m, 4H), 2.08~2.04 (m, 1H), 1.35 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 151.7, 148.5, 144.9, 135.5, 133.5, 132.5, 129.5, 129.1, 126.4, 125.6, 124.8, 64.8, 56.3, 34.6, 31.2, 28.2, 21.6; IR (neat) ν : 2921, 1726, 1352, 1290, 1155, 1086, 733, 700, 608, 545 cm^{-1} ; HRMS (DART) calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{NO}_4\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 414.1732, found 414.1731. HPLC (IF-H, 0.46 cm $\times$ 25 cm, 5 μm , $V(\text{正己烷})/V(\text{异丙醇})=60/40$, 流速 1.0 mL/min, 检测波长 214 nm), 保留时间=6.15 min (major), 6.89 min (minor).

(*S,E*)-4-(4-甲氧基苯乙烯基)-3-对甲苯磺酰基-1,3-噁嗪烷-2-酮 (**2e**): 161.7 mg, 产率 84%, 91% *ee*, 粘稠状液体. $[\alpha]_{\text{D}}^{23.8} + 22.80$ (c 2.00, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.88 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.24~7.19 (m, 4H),

6.86 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 6.55 (d, $J=16.0$ Hz, 1H), 5.95 (dd, $J=15.6$, 6.4 Hz, 1H), 5.36~5.35 (m, 1H), 4.38~4.30 (m, 2H), 3.81 (s, 3H), 2.43~2.35 (m, 4H), 2.05~2.01 (m, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 159.8, 148.5, 144.9, 135.4, 133.4, 129.5, 129.1, 128.0, 127.9, 123.2, 114.1, 64.8, 56.5, 55.3, 28.3, 21.6; IR (neat) ν : 2978, 1726, 1408, 1351, 1290, 1155, 1087, 1042, 733, 667, 608 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_5\text{NaS}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 410.1033, found 410.1028. HPLC (IA-H, 0.46 $\text{cm} \times 25$ cm, 5 μm , $V(\text{正己烷})/V(\text{异丙醇})=70/30$, 流速 1.0 mL/min, 检测波长 214 nm), 保留时间=21.06 min (minor), 28.00 min (major).

(*S,E*)-4-(3,4-二甲基苯乙烯基)-3-对甲苯磺酰基-1,3-噁嗪烷-2-酮(**2f**): 149.1 mg, 产率 78%, 95% *ee*, 粘稠状液体. $[\alpha]_{\text{D}}^{23.4} + 28.41$ (c 2.00, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.05 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.41~7.38 (m, 2H), 7.24~7.20 (m, 3H), 6.69 (d, $J=15.6$ Hz, 1H), 6.22 (dd, $J=15.6$, 6.4 Hz, 1H), 5.53~5.52 (m, 1H), 4.55~4.45 (m, 2H), 2.55~2.47 (m, 4H), 2.41 (s, 6H), 2.21~2.17 (m, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 148.5, 144.9, 137.0, 136.8, 135.4, 133.8, 132.9, 129.9, 129.5, 129.1, 127.9, 124.3, 124.0, 64.8, 56.4, 28.1, 21.6, 19.7, 19.5; IR (neat) ν : 2977, 2920, 1725, 1408, 1351, 1155, 1087, 733, 700, 607, 544 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NO}_4\text{NaS}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 408.1240, found 408.1239. HPLC (IH-H, 0.46 $\text{cm} \times 5$ cm, 5 μm , $V(\text{正己烷})/V(\text{异丙醇})=60/40$, 流速 1.0 mL/min, 检测波长 214 nm), 保留时间=8.98 min (major), 10.33 min (minor).

(*S,E*)-4-(3,5-二叔丁基苯乙烯基)-3-对甲苯磺酰基-1,3-噁嗪烷-2-酮(**2g**): 184.4 mg, 产率 78%, 95% *ee*, 粘稠状液体. $[\alpha]_{\text{D}}^{24.8} + 10.59$ (c 2.30, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.94 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.38 (s, 1H), 7.25 (d, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.15 (s, 2H), 6.58 (d, $J=15.6$ Hz, 1H), 6.11 (dd, $J=16.0$, 6.0 Hz, 1H), 5.45~5.40 (m, 1H), 4.40~4.32 (m, 2H), 2.40~2.36 (m, 4H), 2.08~2.04 (m, 1H), 1.33 (s, 18H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 151.2, 148.6, 144.9, 135.4, 134.7, 134.4, 129.7, 129.1, 124.7, 122.8, 120.9, 64.8, 56.4, 34.8, 31.4, 28.1, 21.6; IR (neat) ν : 3366, 2976, 2912, 1723, 1502, 1410, 1249, 1156, 1035, 702, 604, 504 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{NO}_4\text{S}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 470.2360, found 470.2355. HPLC (IH-H, 0.46 $\text{cm} \times 25$ cm, 5 μm , $V(\text{正己烷})/V(\text{异丙醇})=60/40$, 流速 1.0 mL/min, 检测波长 214 nm), 保留时间=14.55 min (minor), 17.66 min (major).

(*S,E*)-4-(3,5-二甲氧基苯乙烯基)-3-对甲苯磺酰基-

1,3-噁嗪烷-2-酮(**2h**): 177.6 mg, 产率 86%, 93% *ee*, 粘稠状液体. $[\alpha]_{\text{D}}^{23.7} + 19.06$ (c 2.40, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.90 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.24 (s, 2H), 6.55~6.41 (m, 4H), 6.11 (dd, $J=16.0$, 6.4 Hz, 1H), 5.40~5.36 (m, 1H), 4.38~4.34 (m, 2H), 3.79 (s, 6H), 2.40~2.34 (m, 4H), 2.07~2.03 (m, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 160.9, 148.4, 145.0, 137.2, 135.3, 133.8, 129.5, 129.2, 126.2, 104.6, 100.7, 64.8, 56.2, 55.4, 28.0, 21.6; IR (neat) ν : 3374, 2913, 1725, 1410, 1292, 1157, 1036, 811, 732, 668, 541 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NO}_6\text{NaS}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 440.1138, found 440.1138. HPLC (IH-H, 0.46 $\text{cm} \times 25$ cm, 5 μm , $V(\text{正己烷})/V(\text{异丙醇})=60/40$, 流速 1.0 mL/min, 检测波长 214 nm), 保留时间=7.56 min (major), 10.22 min (minor).

(*S,E*)-4-(3,4-亚甲二氧基苯乙烯基)-3-对甲苯磺酰基-1,3-噁嗪烷-2-酮(**2i**): 126.8 mg, 产率 64%, 96% *ee*, 粘稠状液体. $[\alpha]_{\text{D}}^{23.6} + 21.66$ (c 2.60, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.89 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.25 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 6.85 (s, 1H), 6.77 (s, 2H), 6.52 (d, $J=15.6$ Hz, 1H), 5.98~5.92 (m, 3H), 5.39~5.33 (m, 1H), 4.41~4.33 (m, 2H), 2.41~2.34 (m, 4H), 2.06~2.02 (m, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 148.4, 148.1, 147.9, 145.0, 135.4, 133.5, 129.7, 129.5, 129.1, 123.7, 121.7, 108.4, 105.7, 101.2, 64.8, 56.4, 28.2, 21.6; IR (neat) ν : 3055, 2980, 1725, 1598, 1351, 1291, 1155, 814, 702, 666, 541 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_6\text{NaS}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 424.0825, found 424.0827. HPLC (IA-H, 0.46 $\text{cm} \times 25$ cm, 5 μm , $V(\text{正己烷})/V(\text{异丙醇})=70/30$, 流速 1.0 mL/min, 检测波长 214 nm), 保留时间=23.24 min (minor), 29.76 min (major).

(*S,E*)-4-(4-氯苯乙烯基)-3-对甲苯磺酰基-1,3-噁嗪烷-2-酮(**2j**): (108.4 mg, 产率 56%, 90% *ee*, 粘稠状液体). $[\alpha]_{\text{D}}^{25.1} + 18.74$ (c 2.00, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.84 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.28~7.19 (m, 6H), 6.53 (d, $J=16.0$ Hz, 1H), 6.09 (dd, $J=16.0$, 6.0 Hz, 1H), 5.35~5.30 (m, 1H), 4.33~4.28 (m, 2H), 2.36~2.27 (m, 4H), 2.03~1.99 (m, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 148.3, 145.0, 135.3, 133.9, 133.7, 132.4, 129.3, 129.1, 128.8, 127.8, 126.5, 64.7, 56.3, 27.8, 21.5; IR (neat) ν : 2913, 1725, 1503, 1349, 1249, 1158, 1087, 732, 667, 540 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{NO}_4\text{NaS}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 414.0573, found 414.0536. HPLC (IH-H, 0.46 $\text{cm} \times 25$ cm, 5 μm , $V(\text{正己烷})/V(\text{异丙醇})=70/30$, 流速 1.0 mL/min, 检测波长 214 nm), 保留时间=20.16 min (major), 30.33 min (minor).

(*S,E*)-4-(4-氟苯乙烯基)-3-对甲苯磺酰基-1,3-噁嗪烷-2-酮(**2k**): 147.3 mg, 产率 78%, 91% *ee*, 粘稠状液体. $[\alpha]_{\text{D}}^{24.2} + 19.06$ (*c* 1.80, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.86 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.29~7.20 (m, 4H), 7.00 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 6.57 (d, $J=16.0$ Hz, 1H), 6.03 (dd, $J=15.6$, 6.0 Hz, 1H), 5.39~5.30 (m, 1H), 4.35~4.32 (m, 2H), 2.38~2.31 (m, 4H), 2.04~2.01 (m, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 162.8 (d, $J=246.7$ Hz), 148.4, 145.1, 135.5, 132.8, 131.5 (d, $J=3.1$ Hz), 129.5, 129.2, 128.3 (d, $J=8.3$ Hz), 125.5, 115.7 (d, $J=22.0$ Hz), 64.8, 56.3, 28.2, 21.6; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ : -125.82~-125.89 (m); IR (neat) ν : 2921, 1726, 1477, 1352, 1290, 1155, 732, 667, 545 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{NO}_4\text{FNaS}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 398.0833, found 398.0830. HPLC (IA-H, 0.46 $\text{cm}\times 25$ cm, 5 μm , $V(\text{正己烷})/V(\text{异丙醇})=70/30$, 流速 1.0 mL/min, 检测波长 214 nm), 保留时间=18.69 min (minor), 21.81 min (major).

(*S,E*)-4-(3-乙氧羰基苯乙烯基)-3-对甲苯磺酰基-1,3-噁嗪烷-2-酮(**2l**): (169.2 mg, 产率 78%, 95% *ee*, 粘稠状液体). $[\alpha]_{\text{D}}^{24.0} + 12.34$ (*c* 2.60, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.01 (s, 1H), 7.97 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.90 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.50 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.41 (t, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.26~7.24 (m, 2H), 6.65 (d, $J=15.6$ Hz, 1H), 6.23 (dd, $J=16.0$, 6.0 Hz, 1H), 5.45~5.40 (m, 1H), 4.42~4.34 (m, 4H), 2.41~2.35 (m, 4H), 2.10~2.06 (m, 1H), 1.41 (t, $J=7.2$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 166.2, 148.3, 145.1, 135.6, 135.3, 132.9, 131.0, 130.9, 129.4, 129.3, 129.2, 128.8, 127.5, 127.1, 64.8, 61.1, 56.2, 27.9, 21.6, 14.3; IR (neat) ν : 2979, 1725, 1508, 1409, 1351, 1267, 1155, 1087, 813, 666, 605, 508 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{NO}_6\text{NaS}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 452.1138, found 452.1135. HPLC (IH-H, 0.46 $\text{cm}\times 25$ cm, 5 μm , $V(\text{正己烷})/V(\text{异丙醇})=60/40$, 流速 1.0 mL/min, 检测波长 214 nm), 保留时间=18.45 min (major), 21.14 min (minor).

(*S,E*)-4-(4-叔丁基二甲基硅氧甲基苯乙烯基)-3-对甲苯磺酰基-1,3-噁嗪烷-2-酮(**2m**): 172.6 mg, 产率 68%, 95% *ee*, 粘稠状液体. $[\alpha]_{\text{D}}^{24.5} + 10.83$ (*c* 2.80, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.90 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.33~7.21 (m, 6H), 6.62 (d, $J=15.6$ Hz, 1H), 6.13 (dd, $J=15.6$, 6.4 Hz, 1H), 5.42~5.36 (m, 1H), 4.74 (s, 2H), 4.38~4.35 (m, 2H), 2.40~2.35 (m, 4H), 2.07~2.04 (m, 1H), 0.95 (s, 9H), 0.12 (s, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 148.4, 144.9, 141.9, 135.4, 135.2, 133.9, 129.5, 129.1, 128.6, 126.2, 125.6, 125.3, 124.2, 64.8, 64.7, 56.3,

28.1, 25.9, 21.6, 18.4, -5.25; IR (neat) ν : 3377, 2916, 1725, 1504, 1349, 1249, 1088, 1037, 732, 701, 541 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{NO}_5\text{SiS}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 502.2078, found 502.2074. HPLC (IF-H, 0.46 $\text{cm}\times 25$ cm, 5 μm , $V(\text{正己烷})/V(\text{异丙醇})=60/40$, 流速 1.0 mL/min, 检测波长 214 nm), 保留时间=9.90 min (major), 12.69 min (minor).

(*S,E*)-4-(2-萘乙烯基)-3-对甲苯磺酰基-1,3-噁嗪烷-2-酮(**2n**): (160.8 mg, 产率 81%, 90% *ee*, 粘稠状液体). $[\alpha]_{\text{D}}^{24.3} + 14.99$ (*c* 2.30, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.93 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.83~7.79 (m, 3H), 7.69 (s, 1H), 7.53~7.46 (m, 3H), 7.23 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 6.77 (d, $J=15.6$ Hz, 1H), 6.26 (dd, $J=16.0$, 6.0 Hz, 1H), 5.47~5.42 (m, 1H), 4.44~4.32 (m, 2H), 2.43~2.34 (m, 4H), 2.11~2.06 (m, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 148.4, 144.9, 135.3, 133.8, 133.3, 133.2, 132.6, 129.4, 129.1, 128.3, 128.0, 127.6, 127.2, 126.5, 126.3, 125.9, 123.1, 64.8, 56.5, 28.0, 21.5; IR (neat) ν : 2979, 1726, 1598, 1508, 1352, 1291, 1156, 1087, 733, 524 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{NO}_4\text{NaS}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 430.1084, found 430.1080. HPLC (IA-H, 0.46 $\text{cm}\times 25$ cm, 5 μm , $V(\text{正己烷})/V(\text{异丙醇})=60/40$, 流速 1.0 mL/min, 检测波长 214 nm), 保留时间=18.93 min (major), 23.56 min (minor).

(*S,E*)-4-(1-萘乙烯基)-3-对甲苯磺酰基-1,3-噁嗪烷-2-酮(**2o**): 170.7 mg, 产率 85%, 94% *ee*, 白色固体, m.p. 66.1~67.4 $^{\circ}\text{C}$; $[\alpha]_{\text{D}}^{24.1} + 15.24$ (*c* 2.10, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.05~8.02 (m, 1H), 7.95 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.88~7.79 (m, 2H), 7.55~7.43 (m, 5H), 7.21 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 6.19 (dd, $J=15.6$, 6.4 Hz, 1H), 5.54~5.47 (m, 1H), 4.48~4.34 (m, 2H), 2.45~2.36 (m, 4H), 2.14~2.10 (m, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 148.4, 145.0, 135.4, 133.5, 133.0, 131.3, 131.0, 129.3, 129.2, 128.7, 128.4, 126.4, 126.0, 125.3, 123.8, 123.6, 64.8, 56.5, 27.9, 21.5; IR (neat) ν : 3371, 2915, 1725, 1503, 1348, 1292, 1158, 1036, 732, 668 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{NO}_4\text{NaS}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 430.1084, found 430.1084. HPLC (IF-H, 0.46 $\text{cm}\times 25$ cm, 5 μm , $V(\text{正己烷})/V(\text{异丙醇})=60/40$, 流速 1.0 mL/min, 检测波长 214 nm), 保留时间=16.80 min (major), 35.01 min (minor).

(*S*)-4-乙基基-3-对甲苯磺酰基-1,3-噁嗪烷-2-酮(**2p**): 81.2 mg, 产率 58%, 70% *ee*, 粘稠状液体. $[\alpha]_{\text{D}}^{25.1} + 15.49$ (*c* 1.30, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.91 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.30 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 5.91~5.83 (m, 1H), 5.43 (d, $J=10.8$ Hz, 1H), 5.37 (d, $J=17.2$ Hz,

1H), 5.27~5.22 (m, 1H), 4.36~4.30 (m, 2H), 2.42 (s, 3H), 2.30~2.23 (m, 1H), 2.00~1.96 (m, 1H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 148.3, 145.0, 135.5, 135.0, 129.3, 129.2, 118.9, 64.5, 56.4, 27.3, 21.6; IR (neat) ν: 3056, 2979, 1725, 1508, 1351, 1291, 1225, 1155, 1087, 733, 666, 525 cm⁻¹; HRMS (DART) calcd for C₁₃H₁₆NO₄S [M+H]⁺ 282.0793, found 282.0793. HPLC (IA-H, 0.46 cm×25 cm, 5 μm, *V*(正己烷)/*V*(异丙醇)=70/30, 流速 1.0 mL/min, 检测波长 214 nm), 保留时间=16.12 min (minor), 21.56 min (major).

辅助材料(Supporting Information) 原料 **1a~1q** 的 NMR 数据谱图, 以及产物 **2a~2p** 的 NMR 和 HPLC 谱图以及产物 **2o** 的 X 射线分析数据. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载. 产物 **2o** 的单晶数据也可以从剑桥晶体数据库中心(<https://www.ccdc.cam.ac.uk/>)获得(CCDC 2026831).

References

- [1] (a) Duer, W. C.; Bertrand, G. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2588.
(b) Meyer, A.; Brunjes, M.; Taft, F.; Frenzel, T.; Sasse, F.; Kirschning, A. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1489.
(c) Widdison, W. C.; Wilhelm, S. D.; Cavanagh, E. E.; Whiteman, K. R.; Leece, B. A.; Kovtun, Y.; Goldmacher, V. S.; Xie, H.; Steeves, R. M.; Lutz, R.; Zhao, R.; Wang, L.; Blättler, W. A.; Chari, R. V. *J. Med. Chem.* **2006**, *49*, 4392.
- [2] (a) Sham, H. L.; Betebenner, D. A.; Rosenbrook, W.; Herrin, T.; Saldivar, A.; Vasavanonda, S.; Plattner, J. J.; Norbeck, D. W. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2004**, *14*, 2643.
(b) Kondo, S.; Shibahara, S.; Takahashi, S.; Maeda, K.; Umezawa, H.; Ohno, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2588.
- [3] (a) Harayama, H.; Abe, A.; Sakado, T.; Kimura, M.; Fugami, K.; Tanaka, S.; Tamaru, T. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2113.
(b) Lei, A.; Lu, X.; Liu, G. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 1785.
(c) Alexanian, E. J.; Lee, C.; Sorensen, E. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7690.
(d) Zhu, H.; Chen, P.; Liu, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1766.
(e) Nicolai, S.; Piemontesi, S.; Waser, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 4680.
- (f) Ma, R.; Young, J.; Promontorio, R.; Dannheim, F. M.; Pattillo, C. C.; White, M. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 9468.
- [4] Bunno, Y.; Tsukimawashi, Y.; Kojima, M.; Yoshino, T.; Matsunaga, S. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 2663.
- [5] (a) Kotov, V.; Scarborough, C. C.; Stahl, S. S. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1910.
(b) McDonald, R. I.; Liu, G.; Stahl, S. S. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2981.
- [6] Thomas, A. A.; Nagamalla, S.; Sathyamoorthi, S. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 8073.
- [7] Jiang, F.; Wu, Z.; Zhang, W. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 5124.
- [8] (a) McDonald, R. I.; White, P. B.; Weinstein, A. B.; Tam, C. P.; Stahl, S. S. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2830.
(b) Weinstein, A. B.; Stahl, S. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 11505.
- [9] (a) Ramalingam, C.; Takenaka, K.; Sasai, H. *Tetrahedron* **2011**, *67*, 2889.
(b) Sen, A.; Takenaka, K.; Sasai, H. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 6827.
- [10] Yang, G.; Shen, C.; Zhang, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 9141.
- [11] Kou, X.; Shao, Q.; Ye, C.; Yang, G.; Zhang, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 7587.
- [12] (a) Yip, K.-T.; Yang, M.; Law, K.-L.; Zhu, N.-Y.; Yang, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3130.
(b) He, W.; Yip, K.-T.; Zhu, N.-Y.; Yang, D. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5626.
(c) Du, W.; Gu, Q.; Li, Y.; Lin, Z.; Yang, D. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 316.
- [13] Joosten, A.; Persson, A.; Millet, R.; Johnson, M.; Bäckvall, J.-E. *Chem.-Eur. J.* **2012**, *18*, 15151.
- [14] (a) Qi, Xiao.; Chen, C.; Hou, C.; Fu, L.; Chen, P.; Liu, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 7415.
(b) Chen, C.; Pfluger, P.; Chen, P.; Liu, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 2392.
(c) Hou, C.; Chen, C.; Liu, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 2735.
(d) Li, X.; Qi, X.; Hou, C.; Chen, P.; Liu, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 17239.
(e) Chen, C.; Hou, C.; Chen, P.; Liu, G. *Chin. J. Chem.* **2020**, *38*, 346.
- [15] Tian, B.; Chen, P.; Liu, G. *Synlett* **2022**, *33*, 927.
- [16] (a) Tian, B.; Chen, P.; Leng, X.; Liu, G. *Nat. Catal.* **2021**, *4*, 172.
(b) Tian, B.; Li, Xiang.; Chen, P.; Liu, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 14881.
- [17] Yang, X.; Li, X.; Chen, P.; Liu, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 7972.
- [18] Jiang, C.; Covell, D. J.; Stepan, A. F.; Plummer, M. S.; White, C. M. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1386.

(Lu, Y.)