

钯催化的磷、硫和硅中心手性化合物的合成进展

张洁明^a 倪航^b 吴起^a 杨俊锋^{*,c} 张俊良^{*,c}^a 浙江大学化学系 杭州 310027)^b 浙江省化工研究院有限公司 杭州 310023)^c 复旦大学化学系 上海 200438)

摘要 含有磷、硫和硅三类杂原子中心手性的化合物在医药、农药、材料等领域有着广泛的应用, 高效构建这三类杂原子中心手性已经逐步发展成为不对称合成化学重要的前沿课题之一。着重介绍了钯在手性配体或者助剂参与下, 高效构建磷、硫和硅中心手性化合物的方法。在 P 中心手性构建方面, 主要从磷氢或磷-硅(氧)键活化、P 中心去对称化以及环加成等策略进行介绍。硫和硅中心手性化合物的发展稍晚, 合成策略有些类似。对一些代表性的反应机理也做了介绍, 同时介绍了一些潜在的应用。

关键词 钯催化; 磷手性; 硫手性; 硅手性; 不对称催化

Development of P, S and Si-Stereogenic Compounds Synthesis via Palladium Catalysis

Zhang, Jieming^a Ni, Hang^b Wu, Qi^a Yang, Junfeng^{*,c} Zhang, Junliang^{*,c}^a Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027)^b Zhejiang Research Institute of Chemical Industry, Hangzhou 310023)^c Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200438)

Abstract Compounds bearing phosphorus, sulfur or silicon stereogenic center have a wide range of applications in the fields of medicine, pesticides, organic synthesis and material science. Efficient construction of these three types of heteroatom-centered chirality has gradually developed as one of the most important frontiers in asymmetric synthetic chemistry. This paper focuses on the recent development of the asymmetric synthesis via palladium/chiral complexes or using the chiral auxiliaries. Strategies such as P—X (X=H, Si or O) bond activation, desymmetrization, and cycloaddition for P-chiral compounds synthesis are introduced, while the methods for S and Si chiral compounds are somewhat similar. The mechanism of some representative examples and their potential applications are also included.

Keywords palladium catalysis; P-chirality; S-chirality; Si-chirality; asymmetric catalysis

具有磷中心手性的化合物, 在人类日常生活工作中广泛存在, 涉及医药、农药、不对称催化、手性材料等多个领域^[1]。对于该类磷中心手性化合物的合成研究受到广泛的关注。合成方法主要包括动力学拆分、手性辅基诱导合成或者过渡金属不对称催化^[2]。硫中心手性化合物主要是亚磺酰基的化合物合成, 其研究已经有了超过 100 年的历史^[3]。硫中心手性化合物合成研究主要包

括利用手性助剂的拆分、基于硫原子中心的亲核取代反应、不对称氧化构建 S=O 键、基于亚磺酰基的不对称偶联反应构建 S—C 键、前手性中心的含硫化合物的去对称化反应、金属催化的硫手性中心化合物的动力学拆分或者平行动力学拆分^[4]。基于硅中心的手性有机硅化合物被认为在很多领域有应用, 比如手性辅基, 拆分试剂以及候选药物分子。在非催化合成中, 硅中心手性化

* Corresponding authors. E-mail: yangjf@fudan.edu.cn; junliangzhang@fudan.edu.cn

Received August 31, 2022; revised October 20, 2022; published online October 22, 2022.

Project supported by the National Key R&D Program of China (No. 2021YFF0701600), the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22031004, 21921003, 91956128), the Science and Technology Commission of Shanghai Municipality (No. 21ZR1445900) and the Shanghai Municipal Education Commission (No. 20212308).

国家重点研发计划(No. 2021YFF0701600)、国家自然科学基金(Nos. 22031004, 21921003, 91956128)、上海市科学技术委员会(No. 21ZR1445900)和上海市教育委员会(No. 20212308)资助项目。

合物可以在手性拆分试剂辅助下, 进一步还原可以得到相应的手性有机硅化合物; 也可以是在硅物种卤化后还原实现构型反转来构建光学活性相反的手性硅化合物^[5]. 近年来也广泛发展了金属催化的手性硅化合物的合成策略^[6].

钯作为金属有机化学中较为常见的过渡金属, 其不对称催化是被研究最为广泛的. 磷、硫和硅中心手性化合物构建策略上, 也存在一定的共通性. 在文献调研中, 徐利文课题组^[7a]和 Cramer 课题组^[7b]分别在 2017 年和 2019 年撰写了磷、硫和硅中心手性化合物构建的研究进展, 但对于针对钯催化的磷、硫和硅中心手性化合物构建的综合论述还未见报道. 本文将专注于这一领域展开论述.

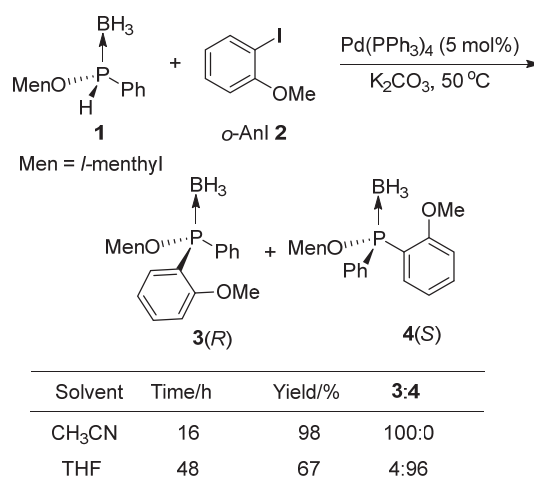
1 Pd 催化的 P 中心手性的构建

1.1 基于 P-H 化合物的不对称官能团化反应

立体选择性地由 P-H 键转化为 P-C 键, 是最直接制备 P 中心手性化合物的策略之一. Imamoto 课题组^[8]在 1992 年报道了由 BH₃ 保护的二级 P-H 手性化合物, 在 Pd(PPh₃)₄ 催化下, 实现 P-H 键的芳基化反应 (Scheme 1). 这个反应具有一个显著的特点, 可以通过溶剂的改变实现对映选择性的合成. 在 MeCN 中, 产物以构型 **3(R)** 为主, 产率为 98%, *ee* 值高达 100%, 而在四氢呋喃 (THF) 中主要以另外一种异构体 **4(S)** 为主. 该反应未使用手性配体, 而是利用原料自身带有的手性辅基, 如 (一)-Mentol (薄荷醇) 进行手性诱导. 随后, Livinghouse 课题组^[9]发现, 如果不使用手性辅基, 直接以二级 PH 手性化合物为原料, 使用 Pd 催化剂也可以高立体选择性地得到芳基取代的三级 P 中心手性产物.

Glueck 课题组^[10]在 Imamoto 等研究基础上, 初步实现了由消旋的 P-H 原料在手性金属 Pd 络合物催化下合成手性产物 (Scheme 2). 其关键在于 BH₃MePhP(一) 这个物种在与 Pd 物种进行转金属化这步实现对映选择性的

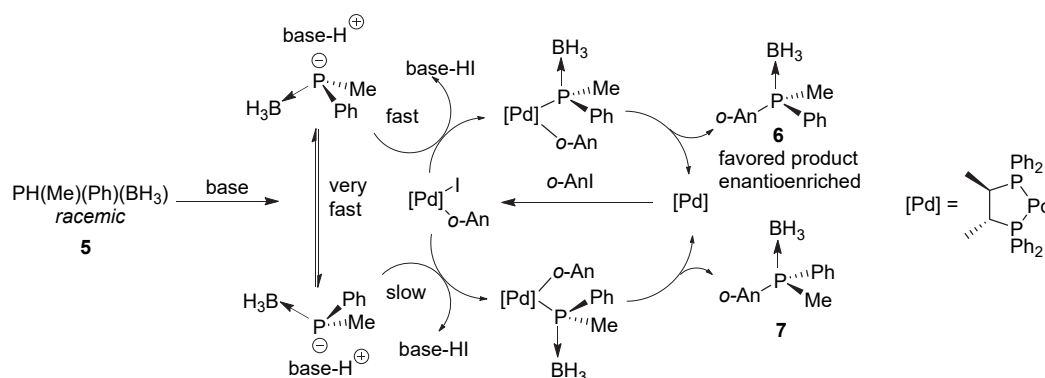
调控, 进而实现该反应的手性合成. 还原消除这一步对于立体选择性几乎没有影响, 作者认为二苯乙炔的加入可以稳定产生的零价钯物种, 进而调高了反应的产率.



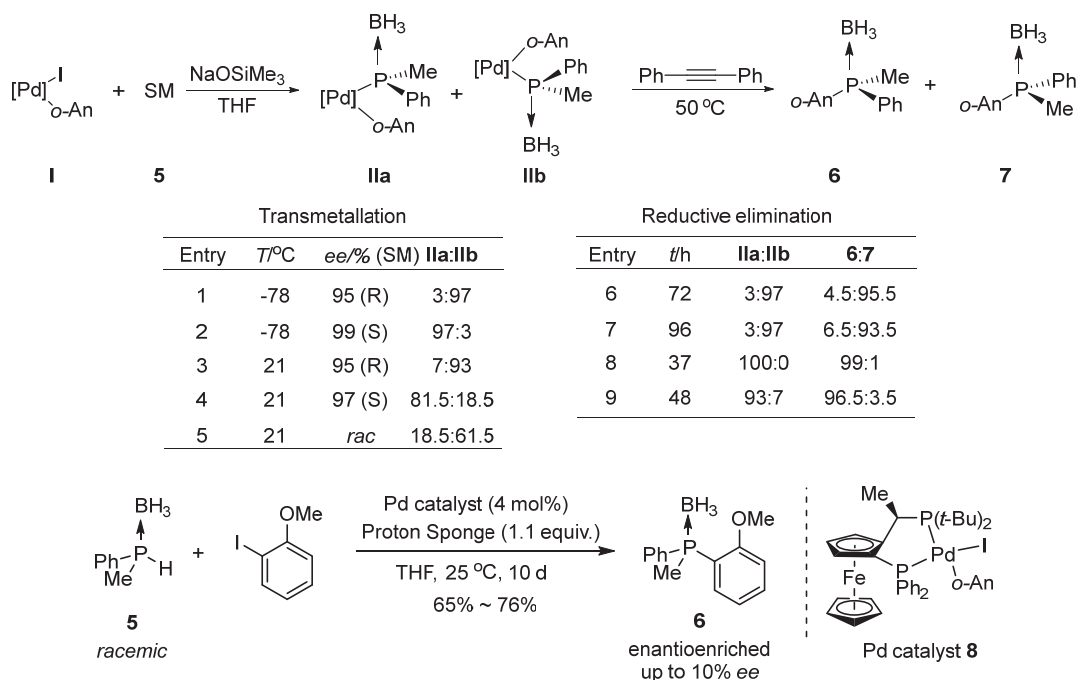
图式 1 钯催化的不对称磷-氢键官能团化
Scheme 1 Pd-catalyzed asymmetric P-H functionalization

作者同年也发表了从光学活性原料出发, 可以以最高 98% 的 *ee* 值高选择性获得构型相反的产物. 作者对转金属化和还原消除这两步进行了机理研究. 转金属化的立体控制对反应的对映立体选择性有决定性影响. 另外, 作者^[10b]在其初始研究中, 利用催化剂 **8** 实现了消旋原料的动力学拆分, 但效果不理想, *ee* 值只有 10% (Scheme 3).

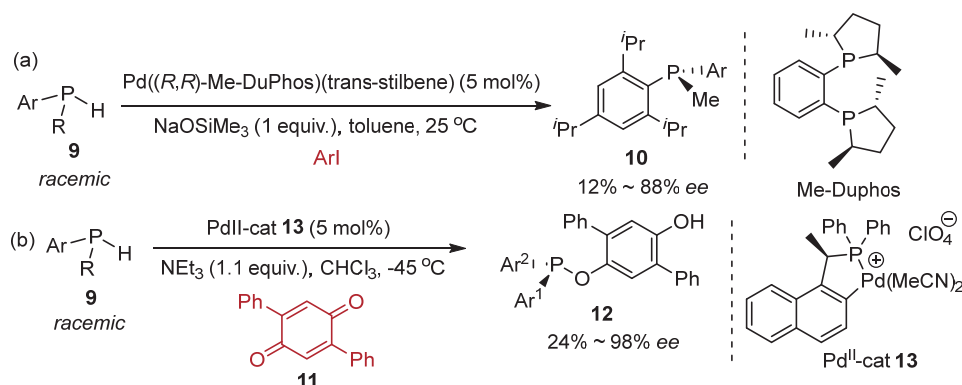
作者^[11a]也进一步实现了该反应由消旋原料出发的动态动力学 (DKR) 反应, 利用的手性金属催化剂为 Pd-((*R,R*)-Me-DuPhos), *ee* 值高达 88% (Scheme 4a). Hayashi 课题组^[11b]利用蔡基衍生化的手性膦环 Pd 络合物, 实现了 DKR 的膦氢化反应, P-H 化合物与 1,4-二酮发生 1,6-加成, 以最高 98% 的 *ee* 值实现 P-H 到 P-O 键的转化, 产物 P-O 键可以很方便地实现后续官能团转换 (Scheme 4b).



图式 2 消旋膦氢化合物的手性富集机理
Scheme 2 Proposed mechanism of the enantioselectivity enrichment of the racemic P-H compound



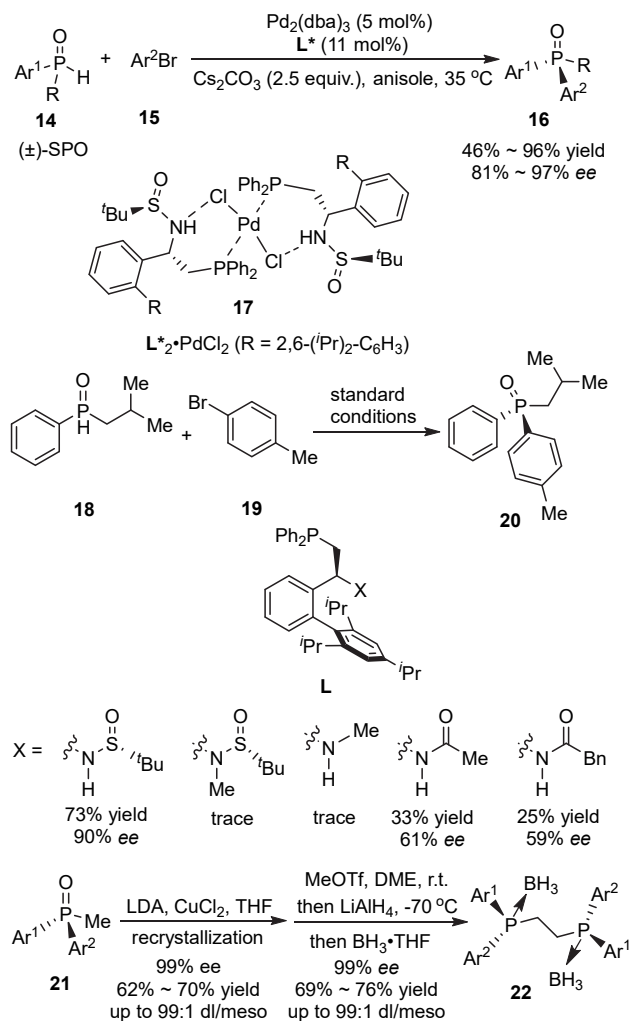
图式3 膦氢化合物的动态动力学拆分机理实验
Scheme 3 Mechanistic study of DKR of P-H compounds



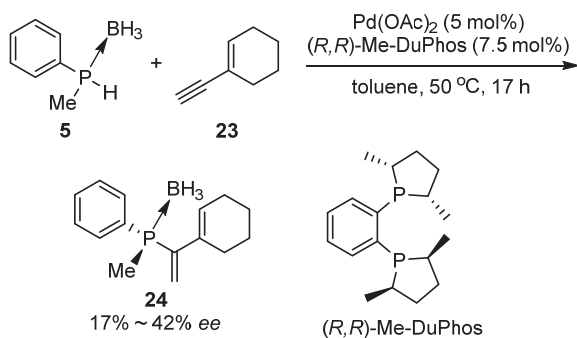
图式4 消旋膦氢化合物的动态动力学拆分
Scheme 4 DKR of racemic P-H compounds

在二级膦氧化物(SPO)动态动力学拆分方面, 张俊良课题组^[12]报道了一种利用其发展的叔丁基亚磺酰胺-膦配体 Xiao-Phos, 与钯催化剂结合, 实现了 SPO 经由 P—H 键活化和芳基溴化物发生交叉偶联反应, 以 46%~96%的产率和 81%~97%的 *ee* 值得到了手性三级膦氧化物(Scheme 5). 配体与 PdCl₂ 的晶体数据表明, 亚磺酰胺的 NH 与 Cl 的氢键作用以及 P 与 Pd 的络合作用共同稳定了该配体金属络合物. N 上 H 被 Me 替换或者失去亚磺酰基后, 该反应立体选择性明显变差. 其研究亦表明, 亚磺酰基团的叔丁基对于该反应的立体选择性有着比较重要的影响. 最后, 作者还以克级规模反应简单有效地实现了非常有应用价值的手性双[(2-甲氧基苯基)苯基膦基]乙烷(DiPAMP)类型配体的合成.

以炔烃作为膦氢化反应的受体合成手性膦化合物, 最先是 Gaumont 课题组^[13a]利用 Pd(OAc)₂ 和 (R,R)-MeDuPhos 为催化剂实现的, 但是 *ee* 值只有 42% (Scheme 6). 张俊良课题组^[13b]利用自主开发的 Sadphos (Xiao-phos)与 Pd 催化剂结合, 实现了二级膦氧化物(SPO)与炔烃的对映选择性膦氢化反应, 以高达 88%的产率和 99%的 *ee* 值, 以及优异的区域选择性(*rr*>20:1), 成功构建了 P 中心手性的烯基膦氧化物(Scheme 7). 该反应的炔烃底物并不局限于单取代炔烃, 且区域选择性是反马氏的. 在作者的机理研究中, 认为 SPO 在手性催化剂诱导下的选择性 H-Pd 化奠定了该反应的高选择性. 此外, 作者实现了克级规模制备, 并利用动力学拆分方便地制备得到 P 手性的烯基膦氧化物和高 *ee* 值的



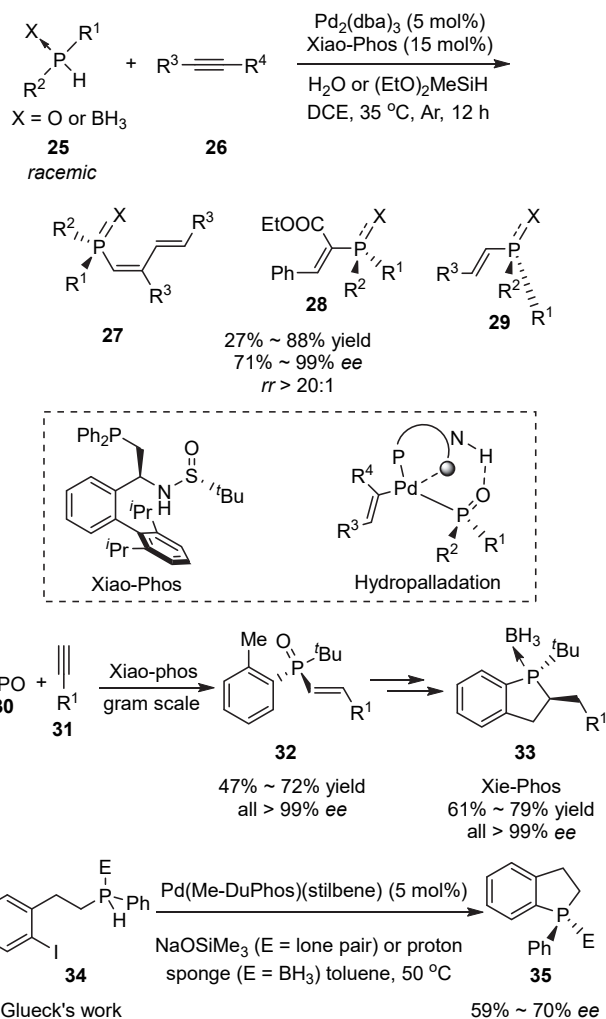
图式 5 钯催化的二级膦氧化物(SPO)动态动力学拆分
Scheme 5 Pd-catalyzed DKR of SPO



图式 6 钯/DuPhos 催化的炔烃不对称膦氢化反应

Scheme 6 Pd/DuPhos-catalyzed asymmetric hydrophosphination of alkynes

TPO(三级膦氧化物). 张俊良课题组^[13c]在后续工作中利用这个策略发展了一类新型的手性单 P 配体, 制备规模都在克级, 扩充了手性膦配体库. 而这种环状的 P 中心手性分子的构建最早是由 Glueck 等^[13d]报道得到的, 但是对映选择性并不高.

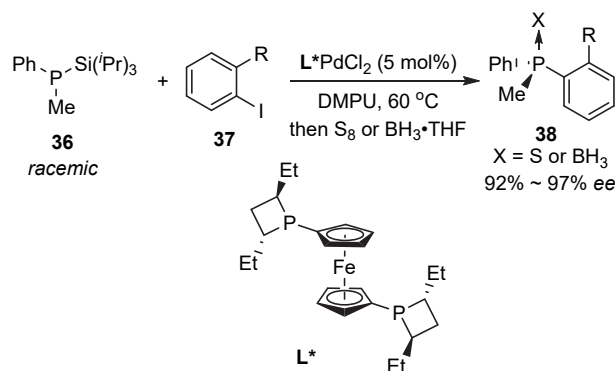


图式 7 钯/XiaoPhos 催化的炔烃不对称膦氢化反应

Scheme 7 Pd/XiaoPhos-catalyzed asymmetric hydrophosphination of alkynes

1.2 基于 P—X 键活化的不对称官能团化反应

Toste 课题组^[14]在 2007 年发展了一种 Pd 催化的不对称 P—C 键构建反应(Scheme 8). 其 P 中心手性化合物的合成是由 Pd 催化的 P—Si 键的芳基化实现的. 反应条

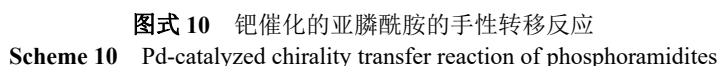
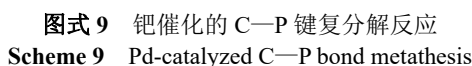


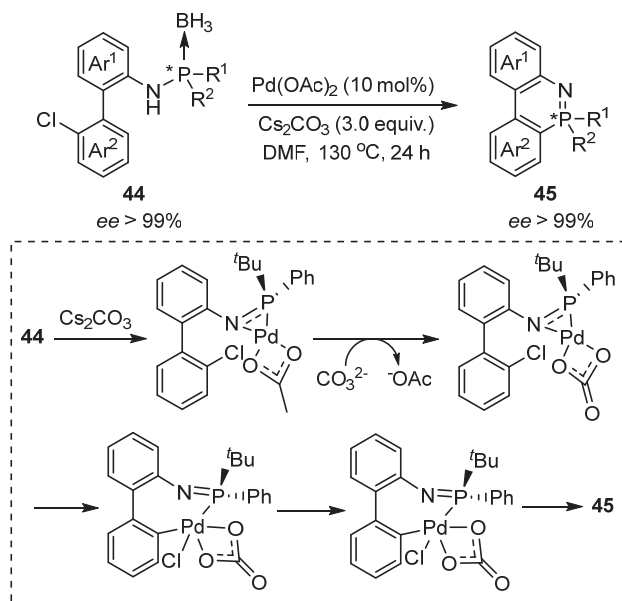
图式 8 钯催化的不对称膦硅偶联反应

Scheme 8 Pd-catalyzed asymmetric P-Si coupling

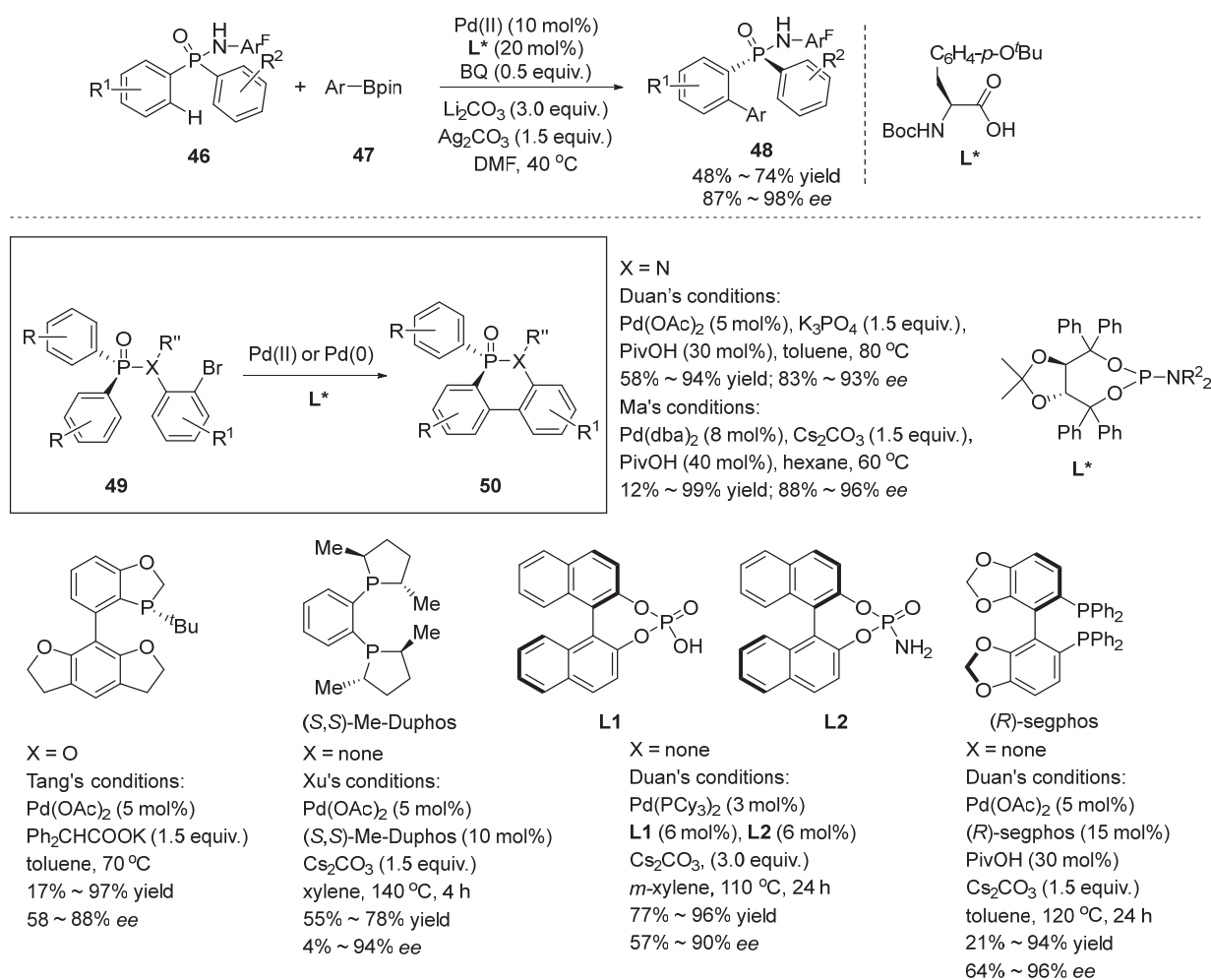
在 P—O 键的不对称交叉偶联制备 P 中心手性化合物方面, 2022 年 Feringa 课题组^[16a]报道了利用了轴手性-中心手性转移的策略, 在 Pd(0)催化下, 磷酰胺的 P—O 键选择性地与芳基卤代物发生偶联反应(Scheme 10). 其反应中手性的来源是原料磷酰胺的 1,1'-双 2-萘酚手性骨架. 作者认为其立体选择性转移的关键在于反应中形成的手性 P(V)—N 中间体^[16b].

韩福祉课题组^[18a]实现了 Pd 催化的双芳基磷酸酰胺的邻位首例 C—H 键活化去对称化, 构建 P 中心手性磷酸酰胺的合成. 作者利用的偶联试剂是芳基硼酸酯, 手性配体则为比较常见的天然氨基酸衍生物, 可以以 74% 的产率和最高 98% 的 *ee* 值得到产物. 作者也实现了该反应的克级规模制备, 以及对这类 P 中心手性化合物的各种转化进行了探索. 在 P 中心去对称化合成 P-杂环方面, 段伟良课题组^[18b]和马文晶课题组^[18c]分别用 2,2-二甲基-*a,a,a',a'*-四苯基-1,3-二氧戊环-4,5-二甲醇(TADDOL)类衍生的配体与 Pd 催化结合实现了手性 P—N 杂六元环的合成. 汤文军课题组^[18d]利用 P 中心手性联芳基单





图式 11 钯催化的立体专一性 C—P 偶联反应
Scheme 11 Pd-Catalyzed stereospecific C—P coupling



图式 12 钯催化的磷中心化合物的去对称化反应
Scheme 12 Pd-catalyzed desymmetrization of P-stereogenic compounds

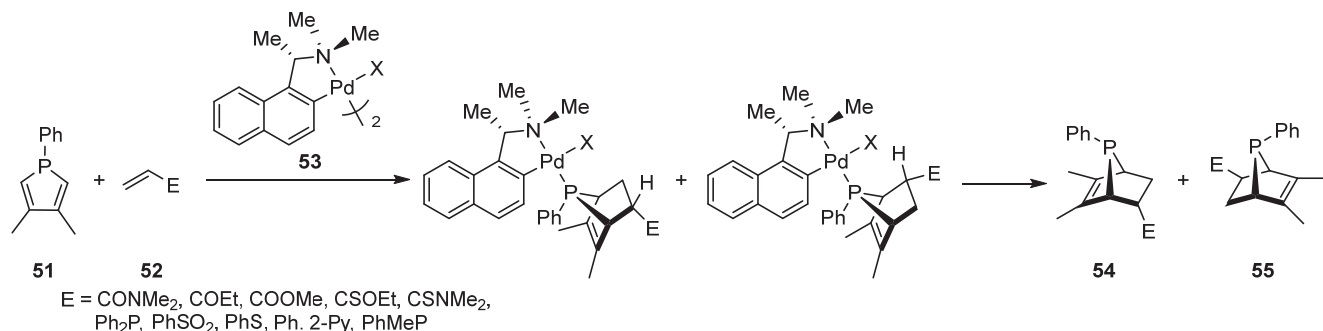
膦配体与 Pd 络合催化实现了手性 P—O 杂六元环的合成. 徐利文课题组^[18c]利用(*S,S*)-Me-DuPhos 与 Pd 络合催化实现了手性 P 杂五元环的合成. 段伟良课题组^[18d]利用两类配体分别实现 P 杂五元环对映异构体的调控 (Scheme 12).

1.4 环加成构建 P 手性中心化合物

在环加成构建 P 手性中心 P-杂环领域, Leung 课题组^[19]以手性萘基 Pd 络合物作为催化剂, 利用 P 杂环戊二烯与烯炔发生不对称 4+2 环加成得到手性产物 **54** 或者 **55**, 反应底物取代基兼容性较好 (Scheme 13). 在这类反应中, 添加剂 AgClO₄ 或者 AgBF₄^[20]被认为对这个反应 *dr* 选择性有重要影响, 在于其影响萘基 Pd 物种中心金属的配位点数量.

2 Pd 催化的 S 中心手性的构建

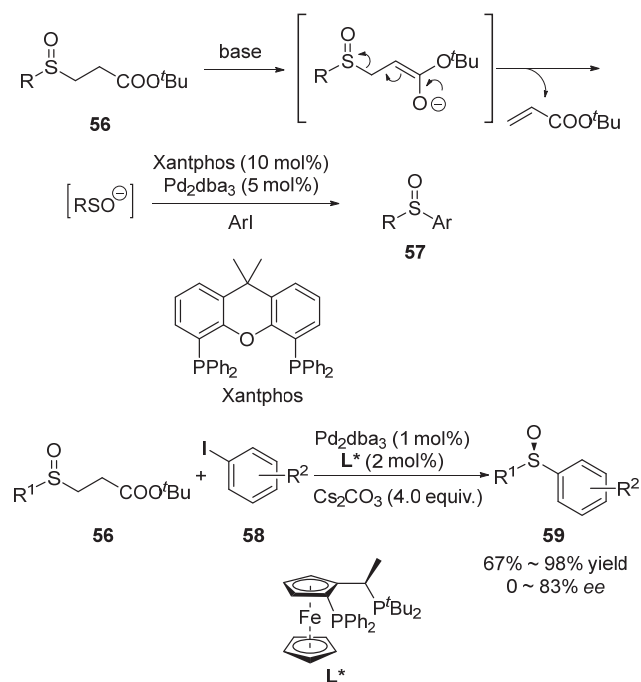
Poli 课题组^[21]在自己先前的研究中, 发现在 Pd 催化下的亚磺酰基阴离子(历经 β-亚磺酰基酯烯醇消除形



图式 13 钯催化的 P 中心不对称环加成反应

Scheme 13 Pd-catalyzed asymmetric cycloaddition of P-stereogenic compounds

成)与芳基碘化物偶联反应中, Xantphos 类配体是催化实现该类偶联的唯一有效配体(Scheme 14). 作者^[22]进一步研究实现了该类反应的不对称催化, 发现利用 Josiphos 配体(*R*)-(*S*)-PPF-Bu₂ 和 Pd₂dba₃ 络合, 可以以 0~83% 的中等到良好的对映选择性和 67%~98% 的产率获得目标产物.

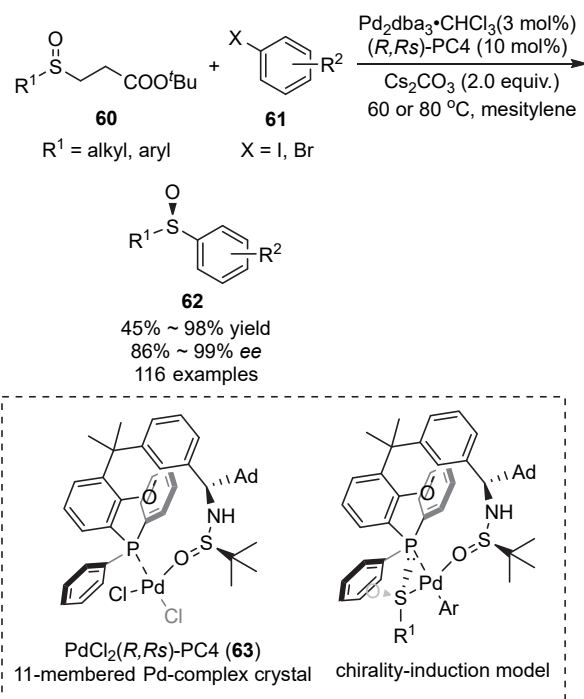


图式 14 钯/Josiphos 催化的亚磺酰基阴离子不对称芳基化反应

Scheme 14 Pd/Josiphos-catalyzed asymmetric arylation of sulfonate anions

张俊良课题组^[23]对如何提升这个反应的对映选择性和底物的普适性进行了更深入的研究. 作者以非常优秀的对映立体选择性实现了烷基或苄基亚磺酰基阴离子的不对称偶联, 得到 S 中心手性化合物(Scheme 15). 在 Poli 的工作中, R 基团是烷基时, ee 值最高到 47%. 张俊良课题组利用自己发展的新型 PC-Phos 以 86%~99%

的优秀对映选择性和 45%~98% 的产率得到目标产物, 底物范围更加广泛. 除了实现该反应的克级规模放大, 作者也拿到了 Pd 和配体络合的产物单晶, 对该反应立体选择性诱导模式提供了研究基础.



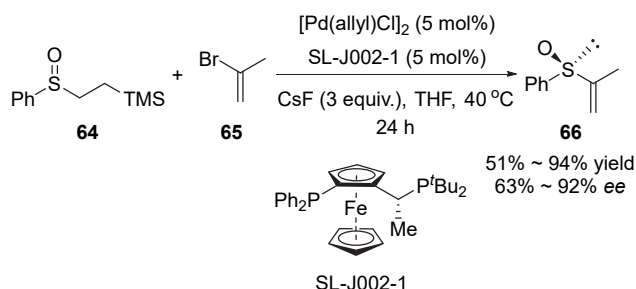
图式 15 钯/PCphos 催化的亚磺酰基阴离子不对称芳基化反应

Scheme 15 Pd/PCphos-catalyzed asymmetric arylation of sulfonate anions

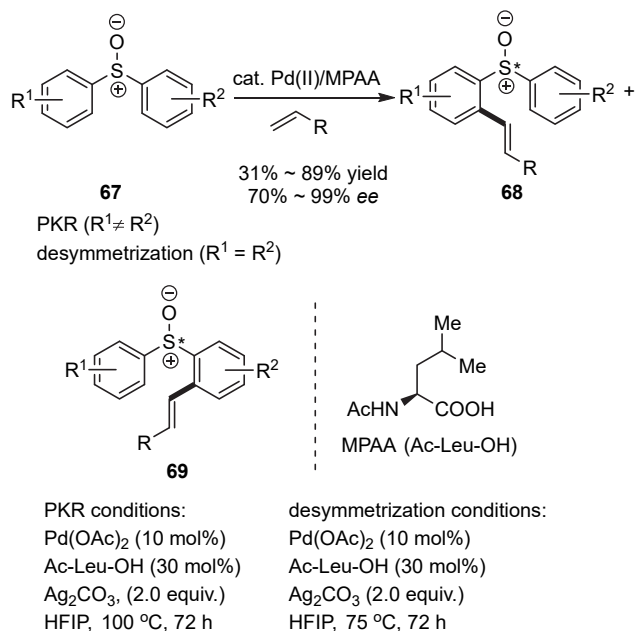
Walsh 课题组^[24]利用 Josiphos 类配体(SL-J002-1)在更低的温度下(40 °C)实现了烯基取代的 S 中心手性化合物的合成, ee 值高达 92%, 产率高达 94% (Scheme 16). 作者认为, CsF 活化 TMS 基团形成亚磺酰基阴离子, 进而参与偶联.

类似前文中 P 手性中心的构建, 一个很重要的策略是前手性 P 中心分子的去对称化, S 中心手性化合物的合成也可以由该策略实现. 王细胜课题组^[25]报道了利

用单保护的氨基酸(MPAA)Ac-Leu-OH 作为配体, 与 Pd 催化剂结合, 在 Ag_2CO_3 作用下可以很好地实现亚砷的去对称化 C—H 活化, 得到烯基化产物(Scheme 17). 产率在 31%~89%, *ee* 值在 70%~99%.



图式 16 钯催化的亚磺酰基阴离子的不对称烯基化反应
Scheme 16 Pd-catalyzed asymmetric olefination of sulfonate anions

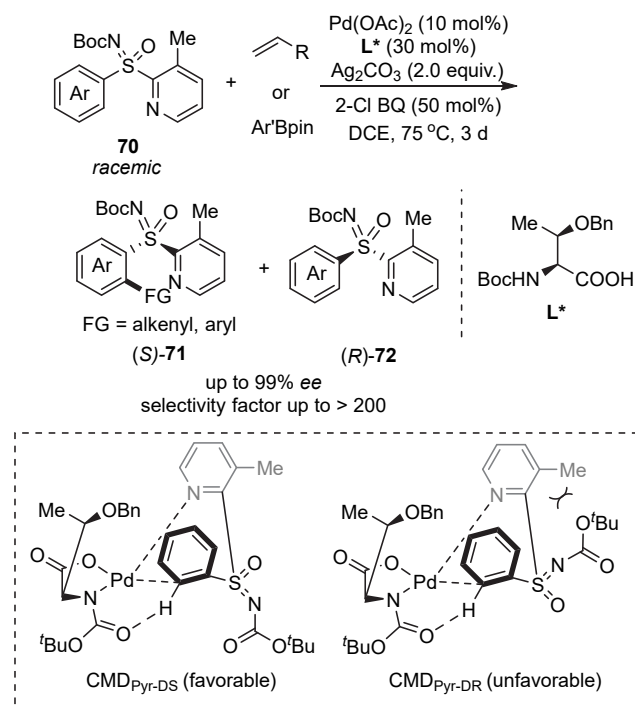


图式 17 钯催化的经由不对称 C—H 键烯基化的双芳基亚砷的平行动力学拆分和去对称化反应

Scheme 17 Pd-catalyzed asymmetric C—H olefination of diaryl sulfoxides through parallel kinetic resolution and desymmetrization

Sahoo 课题组^[26]报道了利用单保护的氨基酸(MPAA)Boc-L-Thr(Bn)-OH 与 Pd(OAc)₂ 络合, 在 Ag_2CO_3 和 2-氯苯醌等辅助下, 以吡啶为导向基团实现了芳基邻位 C—H 选择性官能团化, 实现了具有吡啶取代的 Boc 亚砷亚胺物种的动力学拆分(Scheme 18). 产物和拆分得到原料最高可达 99% 的 *ee* 值, 产率也较为良好. 作者通过密度泛函理论(DFT)计算, 认为由于反应中配体与 Pd 络合后, C—H 活化过渡态中形成的六元环中亚胺上大

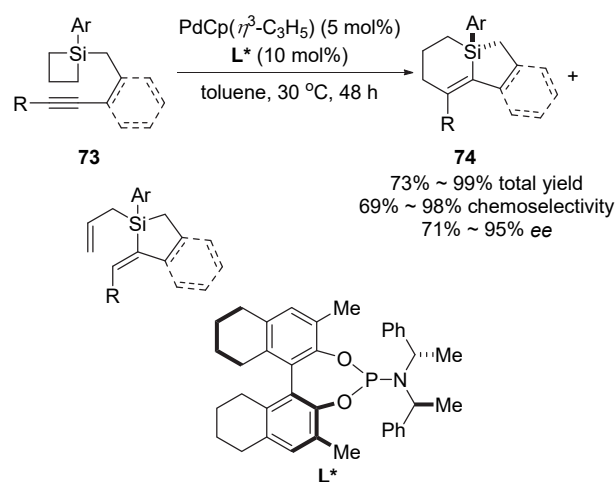
位阻基团与导向基团的互斥作用, 从而控制后续官能团化的选择性.



图式 18 钯催化的硫中心亚胺的动力学拆分
Scheme 18 Pd-catalyzed kinetic resolution of S-stereogenic imines

3 Pd 催化的 Si 中心手性的构建

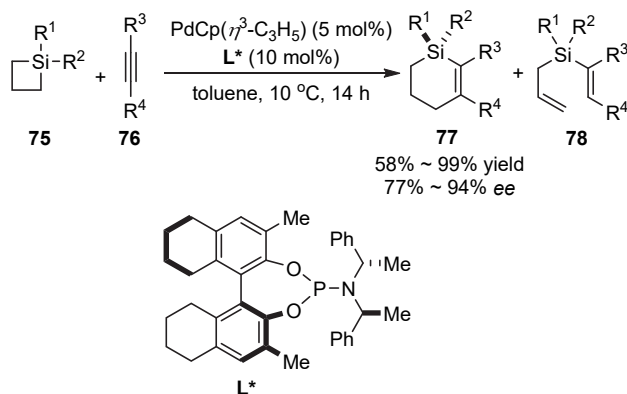
2011 年 Hayashi 课题组^[27]报道了 Pd 催化下的分子内 Si 杂环丁烷开环与炔键发生环加成, 实现 Si 中心的去对称化, 构建含手性 Si 中心的扩环反应, 利用的手性配体是 BINOL 衍生的亚磷酰胺配体(Scheme 19). 该方法展现了良好的化学选择性, 抑制了 β -H 消除产物的比



图式 19 钯催化的硅杂环丁烷的去对称化反应
Scheme 19 Pd-catalyzed desymmetrization of silacyclobutanes

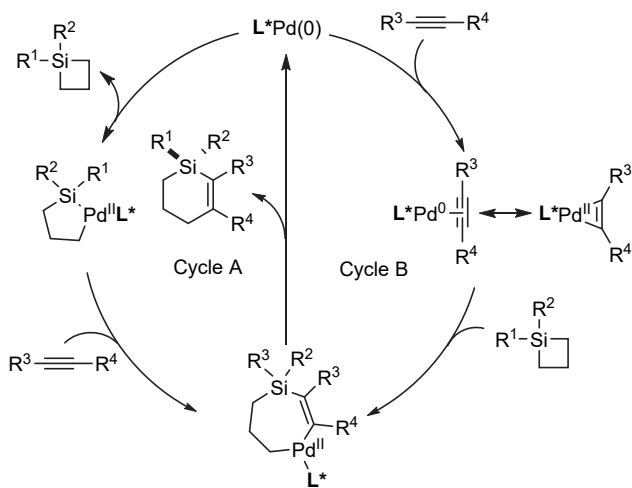
例. 化学选择性最高可达 96%, 立体选择性最高可达 95%, 两个产物的合并产率最高可达 93%.

该课题组^[28a]在 2012 年利用类似的不对称催化策略, 实现了其分子间反应. 最高产率为 97%, *ee* 值高达 94% (Scheme 20). 该方法同样可以得到很好的化学选择性, 开环的副产物可以得到有效抑制. 徐利文课题组^[28b]也利用这个类似的策略, 实现了二级硅烷与羰基取代炔烃的分子间插入反应构建硅中心手性.



图式 20 钯催化的分子间硅杂环丁烷的去对称化反应
Scheme 20 Pd-catalyzed intermolecular desymmetrization of silacyclobutanes

对于该反应的机理, 由徐利文课题组^[29]在 2016 年通过 DFT 计算得到进一步解释. 作者认为这个反应通过 cycle B 更有优势 (Scheme 21). 三元环扩环成七元环是该反应的决速步骤, 而 Pd 与炔烃形成的三元环中间体被认为是该反应的手性控制的关键物种.

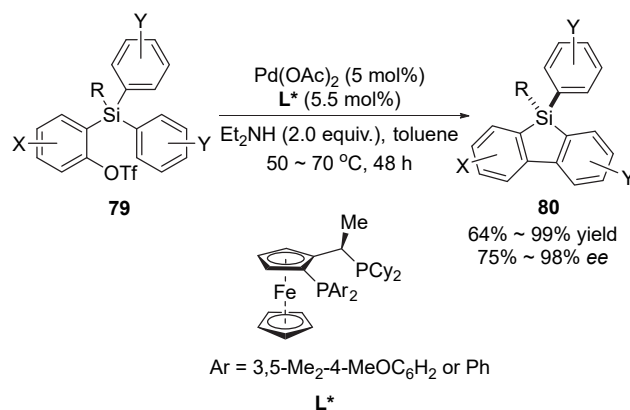


图式 21 基于 DFT 理论计算提出的钯催化的分子间硅杂环丁烷的去对称化反应机理

Scheme 21 Proposed mechanism of Pd-catalyzed desymmetrization of silacyclobutanes with alkynes to silicon-stereogenic silanes based on a density functional theory study

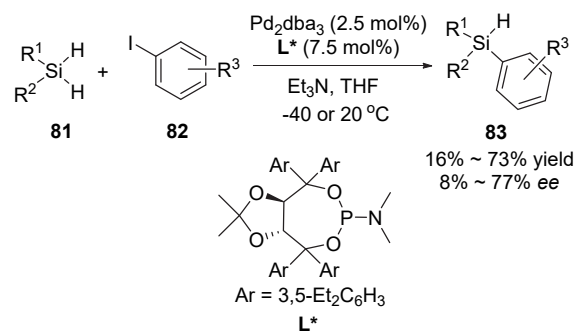
与前文 P、S 类似, 通过 C—H 键活化实现前手性

Si 中心化合物去对称化构建 Si 中心手性有机化合物也有所应用. 2012 年, Hayashi 课题组^[30]报道了利用 Pd 催化的叔丁基三苯基硅化合物的去对称化 C—H 键活化, 在 Josiphos 配体调控下实现了高对映选择性 (75%~98%) 的关环反应, 实现了原料中 Si 的去对称化 (Scheme 22).



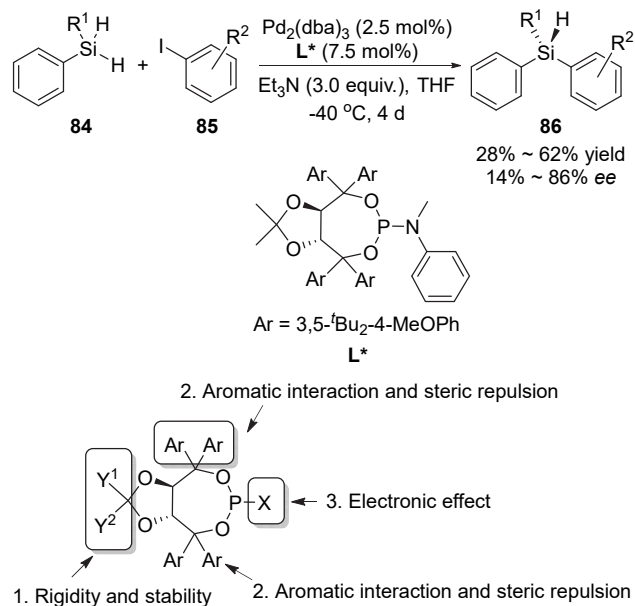
图式 22 钯催化的硅中心双苯基硅化合物的去对称化反应
Scheme 22 Pd-catalyzed desymmetrization of Si-stereogenic dibenzosiloles

2012 年, Nishihara 课题组^[31]报道了 Pd 催化的二级硅烷与芳基碘化物的 Si—H 不对称芳基化, 手性配体为 TADDOL 衍生的亚磷酸酯配体 (Scheme 23). 在 -40 °C / Et₃N/THF 条件下可以实现最高 77% 的立体选择性, 但产率较低.



图式 23 钯催化的硅烷不对称芳基化反应
Scheme 23 Pd-catalyzed asymmetric arylation of silane

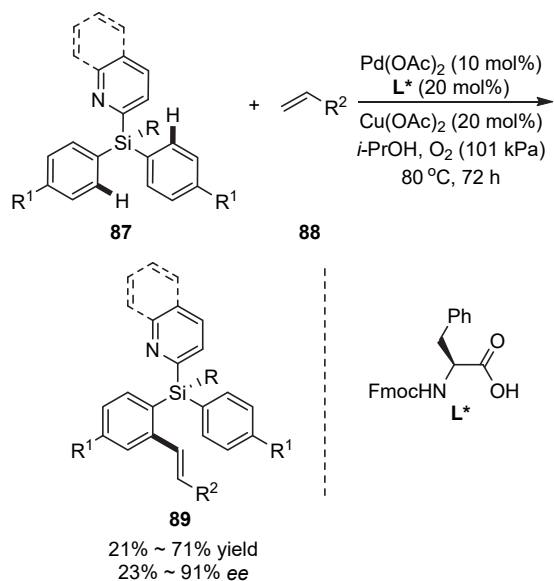
2016 年, 徐利文课题组^[32a]对这个反应作了进一步优化 (Scheme 24). 他们通过分析 TADDOL 这类配体的手性调控位点, 提出了各个位点对于控制这个反应立体选择性的影响. 利用最优配体, 对二级硅烷在 Pd₂dba₃ 催化下, 实现了高立体选择性的去对称化芳基化反应, 可以实现最高 86% 的对映选择性, 同时也获得了 48% 的中等收率. 作者在研究过程中还发现, 另外一个芳基碘代物本身的电子效应和芳基上取代基的空间立体位阻对于这个反应的立体选择性影响是巨大的.



图式 24 配体结构对钯催化的硅烷不对称芳基化反应的影响分析

Scheme 24 Study of ligand structure for Pd-catalyzed asymmetric arylation of silane

如同 P 或 S 手性中心的构建, 单保护的手性氨基酸 (MPAA) 和 Pd 的络合物也可以应用于 Si 手性中心的构建. 徐利文课题组^[33]报道了 MPAA(Fmoc-Phe-OH) 与 Pd(OAc)₂ 结合, 在 Cu(OAc)₂ 和 O₂ 存在下, 通过 C—H 键活化与烯烃发生分子间偶联反应, 实现前手性化合物 Si 中心去对称化反应. 反应对映选择性在 23%~91%, 产率为 21%~71% (Scheme 25). 在这个反应中, 作者认为吡啶或者喹啉结构作为导向基团起到关键作用.



图式 25 钯催化的硅烷去对称化反应

Scheme 25 Pd-catalyzed desymmetrization of silanes

4 总结

本文对钯催化的磷、硫和硅中心手性化合物的构建进行了简要的总结, 三类元素中心手性构建在一定程度上有共通性. 总的来说, 钯催化的 P 中心手性的构建取得了较大的进展, 主要集中在 P—H、P—X 键不对称转化和 P 中心去对称化方面, P 中心孤对电子的不对称氧化和通过环加成构建 P 中心手性的 P 杂环这类策略则报道较少. S 和 Si 的中心手性构建策略, 在一定程度上和 P 中心手性相似, 但后者发展起步晚, 目前依然有很大的研究空间. 在机理研究方面, P 中心手性构建相较于 S 和 Si 已经逐步丰实, 而相信随着 S 和 Si 尤其是 Si 中心手性构建研究深入, 其手性构建机制会愈加明晰. 同样的, 在手性化合物应用领域, 相较于 P 中心手性化合物, S 和 Si 二者亦需要得到更多的发展.

References

- (a) De Clercq, E. *Clin. Microbiol. Rev.* **2003**, *16*, 569.
(b) Mellah, M.; Voituriez, A.; Schulz, E. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5133.
(c) Akiyama, T. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5744.
(d) Lamberth, C. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 7239.
(e) Kazemi, M.; Tahmasbi, A.; Valizadeh, R.; Naserian, A.; Soni, A. *Agric. Sci. Res. J.* **2012**, *2*, 512.
(f) Lu, D.; Salem, G. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 1026.
(g) Yao, Q.; Wang, A.; Pu, J.; Tang, Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2014**, *34*, 292 (in Chinese).
(姚秋丽, 王安俊, 蒲家志, 唐瑜敏, 有机化学, **2014**, *34*, 292.)
(h) Chen, T.; Han, L. *Synlett* **2015**, *26*, 1153.
(i) Khan, A.; Foucher, D. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *312*, 41.
- (a) Liu, S.; Li, Y.; Wang, D.; Wei, R.; Miao, Z. *Chin. J. Org. Chem.* **2018**, *38*, 341 (in Chinese).
(刘双, 李玉明, 王典, 魏榕, 苗志伟, 有机化学, **2018**, *38*, 341.)
(b) Zhu, R.; Liao, K.; Yu, J.; Zhou, J. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 193 (in Chinese).
(朱仁义, 廖奎, 余金生, 周剑, 化学学报, **2020**, *78*, 341.)
- Mikołajczyk, M.; Drabowicz, J.; Kiełbasiński, P. *Chiral Sulfur Reagents: Applications in Asymmetric and Stereoselective Synthesis*, CRC Press, Boca Raton, USA, **1997**.
- (a) Pope, W.; Peachey, S. *J. Chem. Soc.* **1900**, 1072.
(b) Wojaczyńska, E.; Wojaczyński, J. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4303.
(c) Drabowicz, J. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2017**, *192*, 145.
(d) Han, J.; Soloshonok, V.; Klika, K.; Drabowicz, J.; Wzorek A. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 1307.
(e) Wojaczyńska, E.; Wojaczyński, J. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 4578.
- (a) Sommer, L.; Frye, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 1013.
(b) Sommer, L.; Frye, C.; Parker, G.; Michael, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3271.
(c) Djerourou A.; Blaneo, L. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 6325.
(d) Jankowski, P.; Schaumann, E.; Wicha, J.; Zarecki, A.; Adiwidjaja G.; Asztemborska, M. *Chem. Commun.* **2000**, 2030.
- (a) Xu, L.; Li, L.; Lai, G.; Jiang, J. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1777.
(b) Chen, C.; Hartwig, J. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 8946.
(c) Boon, L.; Fuku-en, S.; Slootweg, J.; Lammertsma, K.; Ehlers, A. *Top. Catal.* **2018**, *61*, 674.
- (a) Cui, Y.; Lin, Y.; Xu, L. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *330*, 37.
(b) Diesel J.; Cramer, N. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 9164.
- Oshiki, T.; Imamoto, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3975.
- Al-Masum, M.; Kumaraswamy, G.; Livinghouse, T. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 4776.

- [10] (a) Moncarz, J.; Brunker, T.; Glueck, D.; Sommer, R.; Rheingold, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1180.
(b) Moncarz, J.; Brunker, T.; Jewett, J.; Orchowski, M.; Glueck, D. *Organometallics* **2003**, *22*, 3205.
- [11] (a) Blank, N.; Moncarz, J.; Brunker, T.; Scriban, C.; Anderson, B.; Amir, O.; Glueck, D.; Zakharov, L.; Golen, J.; Incarvito, C.; Rheingold, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6847.
(b) Huang, Y.; Li, Y.; Leung, P.; Hayashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4865.
- [12] Dai, Q.; Li, W.; Li, Z.; Zhang, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 20556.
- [13] (a) Join, B.; Mimeau, D.; Delacroix, O.; Gaumont, A. *Chem. Commun.* **2006**, 3249.
(b) Dai, Q.; Liu, L.; Qian, Y.; Li, W.; Zhang, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 20645.
(c) Xie, X.; Li, S.; Chen, Q.; Guo, H.; Yang, J.; Zhang, J. *Org. Chem. Front.* **2022**, *9*, 1589.
(d) Brunker, T.; Anderson, B.; Blank, N.; Glueck, D.; Rheingold, A. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1109.
- [14] Chan, V.; Bergman, R.; Toste, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15122.
- [15] Lian, Z.; Bhawal, B.; Yu, P.; Morandi, B. *Science* **2017**, *356*, 1059.
- [16] (a) Anirban Mondal, A.; Thiel, N.; Dorel, R.; Feringa, B. *Nat. Catal.* **2022**, *5*, 10.
(b) Imrie, C.; Modro, T.; Rooyen, P.; Wagener, C.; Wallace, K.; Hudson, H.; McPartlin, M.; Nasirun, J.; Powroznyk, L. *J. Phys. Org. Chem.* **1995**, *8*, 41.
- [17] Deng, H.; Wang, M.; Liang, Y.; Chen, X.; Wang, T.; Wong, J.; Zhao, Y.; Houk, K.; Shi, Z. *Chem* **2022**, *8*, 569.
- [18] (a) Du, Z.; Guan, J.; Wu, G.; Xu, P.; Gao, L.; Han, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 632.
(b) Lin, Z.; Wang, W.; Yan, S.; Duan, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 6265.
(c) Liu, L.; Zhang, A.; Wang, Y.; Zhang, F.; Zuo, Z.; Zhao, W.; Feng C.; Ma, W. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 2046.
(d) Xu, G.; Li, M.; Wang, S.; Tang, W. *Org. Chem. Front.* **2015**, *2*, 1342.
(e) Lin, Y.; Ma, W.; Sun, Q.; Cui, Y.; Xu, L. *Synlett* **2017**, *28*, 1432.
(f) Li, Z.; Lin, Z.; Yan, C.; Duan, W. *Organometallics* **2019**, *38*, 3916.
- [19] (a) Kolodiazhyi, O. *Tetrahedron Asymmetry* **2012**, *23*, 1.
(b) Montchamp J. *Phosphorus Chemistry I: Asymmetric Synthesis and Bioactive Compounds*, Springer, Cham, **2015**.
- [20] (a) Leung, P.; He, G.; Lang, H.; Liu, A.; Loh, S.; Selvaratnam, S.; Mok, K.; White, A.; Williams, D. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 7.
(b) Chen, S.; Pullarkat, S.; Li, Y.; Leung, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 3111.
(c) He, G.; Loh, S.; Vittal, J.; Mok, K.; Leung, P. *Organometallics* **1998**, *17*, 3931.
- [21] Maitro, G.; Vogel, S.; Prestat, G.; Madec, D.; Poli, G. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5951.
- [22] Maitro, G.; Vogel, S.; Sadaoui, M.; Prestat, G.; Madec, D.; Poli, G. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 5493.
- [23] Wang, L.; Chen, M.; Zhang, P.; Li, W.; Zhang, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 3467.
- [24] Chen W.; Berritt, S.; Liang, X.; Walsh, P. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 960.
- [25] Zhu, Y.; Li, Y.; Zhang, B.; Zhang, F.; Yang, Y.; Wang, X. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 5129.
- [26] Mukherjee, K.; Grimblat, N.; Sau, S.; Ghosh, K.; Shankar, M.; Gandon V.; Sahoo, A. *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 14863.
- [27] Shintani, R.; Moriya, K.; Hayashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16440.
- [28] (a) Shintani, R.; Moriya, K.; Hayashi, T. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2902.
(b) Xie, J.; Xu, Z.; Zhou, H.; Nie, Y.; Cao, J.; Yin, G.; Bouillon, J.; Xu, L. *Sci. China: Chem.* **2021**, *64*, 761.
- [29] Zhang, J.; Xu, J.; Zheng, Z.; Xu, Z.; Cui, Y.; Cao, J.; Xu, L. *Chem. Asian J.* **2016**, *11*, 2867.
- [30] Shintani, R.; Otomo, H.; Ota, K.; Hayashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7305.
- [31] Kurihara, Y.; Nishikawa, M.; Yamanoi Y.; Nishihara, H. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11564.
- [32] (a) Chen, L.; Huang, J.; Xu, Z.; Zheng, Z.; Yang, K.; Cui, Y.; Cao, J.; Xu, L. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 67113.
(b) Yang, J.; Xu, Z.; Nie, Y.; Lu, S.; Zhang, J.; Xu, L. *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 14360.
- [33] Lin, Y.; Ma, W.; Xu, Z.; Zheng, Z.; Cao, J.; Yang, K.; Cui, Y.; Xu, L. *Chem. Asian J.* **2019**, *14*, 2082.

(Cheng, F.)