

铑催化 2-烯基苯酚与炔烃的对映体选择性螺环化反应

张素珍^{a,b} 张文文^b 杨 慧^b 顾 庆^{*b} 游书力^{*b}^(a) 上海理工大学材料与化学学院 上海 200093)^(b) 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 上海 200032)

摘要 发展了铑催化 2-烯基苯酚与炔烃的对映选择性螺环化反应。在 5 mol% 1,1'-联二萘酚(BINOL)衍生的环戊二烯铑络合物[(*R*)-CpRh1]和 2 equiv. 的醋酸铜存在下, C—H 活化/螺环化反应可以高达 84% 收率和 81% *ee* 对映选择性获得手性螺环己烯酮化合物。该反应条件温和, 具有良好的官能团耐受性。

关键词 2-烯基苯酚; 炔烃; 环戊二烯铑络合物; 螺环化反应; 螺环己烯酮

Rhodium-Catalyzed Enantioselective Spiroannulation of 2-Alkenylphenols with Alkynes

Zhang, Suzhen^{a,b} Zhang, Wenwen^b Yang, Hui^b Gu, Qing^{*b} You, Shuli^{*b}^(a) School of Material and Chemistry, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093)^(b) State Key Laboratory of Organometallic Chemistry, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032)

Abstract Rh-catalyzed enantioselective spiroannulation of 2-alkenylphenols with alkynes was developed. In the presence of 5 mol% BINOL-derived (BINOL: 1,1'-bi-2,2'-naphthol) cyclopentadiene-Rh complex [(*R*)-CpRh1] and 2 equiv. of Cu(OAc)₂, the C—H activation/annulation reaction proceeded smoothly to afford a wide range of enantioenriched spirocyclohexenones in up to 84% yield and 81% *ee*. This reaction features mild reaction conditions and good functional group tolerance.

Keywords 2-alkenylphenol; alkyne; cyclopentadiene-Rh complex; spiroannulation; spirocyclohexenone

过渡金属催化芳香化合物 C—H 活化/炔烃环化反应已成为合成环状化合物的高效方法^[1]。特别是烯醇导向的氧化环化反应可从简单易得的原料出发高效构建具有三维立体结构的螺环化合物^[2-5]。2012 年, Lam 课题组^[2]发展了钌催化的 2-芳基-1,3-二酮与炔烃的氧化环化反应, 以优异的区域选择性合成了结构多样的螺环茛化合物。不久之后, 栾新军课题组^[3]创新性地报道了钌催化酚羟基导向的萘酚和炔烃环化反应, 该反应经历了萘酚的 C(sp²)—H 活化、炔烃迁移插入和螺环去芳构化过程, 以优异的收率得到了螺烯酮类化合物。2015 年, 我们团队^[4]实现了手性铑催化 β -萘酚与炔烃的对映选择性螺环去芳构化反应, 高对映选择性地获得了一系列含有全碳季碳手性中心的螺 2-萘酮类化合物(图 1a)。苯酚是一类广泛用于有机合成的化学原料, 但其相应的 C—H 活化/螺环去芳构化反应报道较少, 可能的原因是与萘

酚相比, 苯酚的去芳构化过程中需要克服更高的能垒, 因此发展苯酚和炔烃的螺环去芳构化反应, 尤其是高对映体选择性反应极具挑战。2014 年, Mascareñas^[6a]和 Lam^[6b]课题组分别独立发展了消旋的铑催化 2-烯基苯酚和炔烃的螺环去芳构化反应, 获得了广受关注的螺环己烯酮类化合物, 其在天然产物、功能材料和药物分子中是常见的核心骨架^[7]。我们小组^[8]一直致力于发展铑催化的不对称 C—H 官能化反应, 最近我们发现, 使用由 Cramer 课题组发展的手性铑催化剂(*R*)-CpRh1, 可以实现 2-烯基苯酚与炔烃的对映选择性螺环去芳构化反应, 该反应可以获得良好的收率和对映选择性控制(图 1b)。

1 结果与讨论

选取 2-烯基苯酚 **1a**^[6a]和二苯基乙炔 **2a** 作为模板底

* Corresponding authors. E-mail: qinggu@sioc.ac.cn, slyou@sioc.ac.cn

Received March 15, 2023; revised March 28, 2023; published online April 7, 2023.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21821002, 92256302, 22071260).

国家自然科学基金(Nos. 21821002, 92256302, 22071260)资助项目。

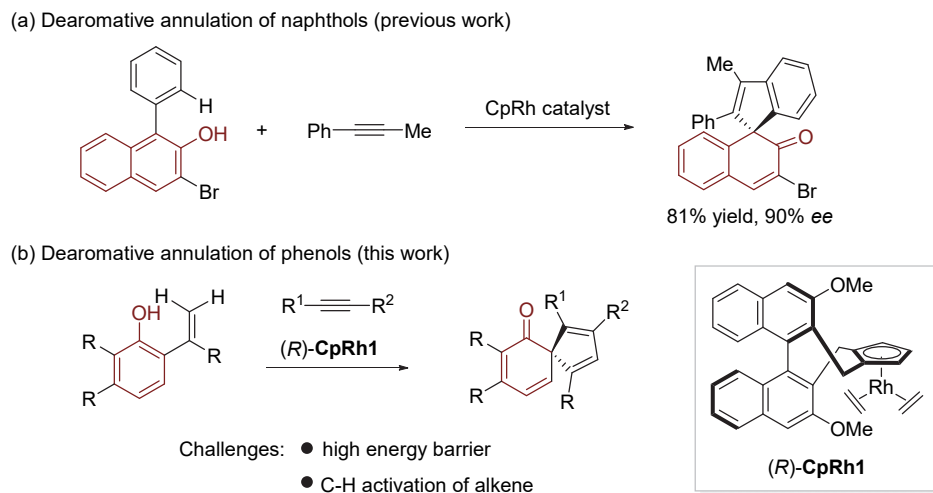


图1 萘酚/苯酚与炔烃的对映选择性氧化环化反应

Figure 1 Enantioselective oxidative cyclization of naphthol/phenol with alkyne

物进行条件优化(表 1). 在 5 mol% 的 Cramer 铑络合物 (**CpRh1**)^[9]、过氧化二苯甲酰(BPO)和 2 equiv.醋酸铜的存在下, 2-烯基苯酚 C—H 活化/炔烃环化反应可以顺利进行, 以 48%的核磁收率和 74% *ee* 对映选择性获得目标产物 **3aa** (Entry 1). 取得了这些初步结果后, 进一步考察了其他手性 1,1'-联二萘酚(BINOL)衍生的环戊二烯基 Rh 络合物(**CpRh2**~**CpRh5**) (Entries 2~5). 在 BINOL 骨架 3,3'-位引入各种取代基或在 Cp 环上引入甲基并没有提高反应结果. 使用手性 1,1'-螺二氢茚衍生的 Rh 络合物(**SCpRh1**~**SCpRh2**)^[10]作催化剂, 反应的催化效率和对映选择性控制并不令人满意(Entries 6, 7, 18%~60%核磁收率, 38%~54% *ee*). 值得注意的是, 在不加入 BPO 的情况下, 该反应也顺利进行, 并以 52%的核磁收率和 76% *ee* 对映选择性得到 **3aa** (Entry 8). 因此, **CpRh1** 作为最优催化剂对反应条件进行进一步优化. 使用包括 *t*-AmylOH、1,4-二氧六环、四氢呋喃(THF)和 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)在内的各种溶剂(Entries 9~12), 反应也能进行, 其中使用 *t*-AmylOH 作为反应溶剂时, 反应能获得更高的收率和良好的对映选择性控制 (Entry 9, 60%核磁收率, 75% *ee*). 令我们高兴的是, 当使用混合溶剂 DMF/*t*-AmylOH (*V/V*=1/1)时, 该反应能给出最优的收率和对映选择性控制(Entry 15, 81%核磁收率, 81% *ee*)(关于其他溶剂、混合溶剂的比例和氧化剂的考察结果, 请参阅支持信息). 最后, 优化条件确定如下: 以 DMF/*t*-AmylOH (*V/V*=1/1)作溶剂, 5 mol% **CpRh1** 作催化剂, 2 equiv.醋酸铜作氧化剂, 在 60 °C 下进行反应.

在最优反应条件下, 首先利用 2-烯基苯酚 **1a** 作为反应底物对炔烃部分进行了考察(Scheme 1). 结果显示, 无论二芳基乙炔的芳环对位或间位的取代基电性如何, 反应都可以很好地容忍. 其中, 4-F, 4-Cl 和 4-Br 取代的

二芳基乙炔能以 54%~73%的收率和 65%~77% *ee* 对映选择性地得到螺环己烯酮类产物 **3ab**~**3ad**, 且产物中的溴原子完整保留, 这为产物的进一步转化提供了可能. 当苯环引入电子供体基团(Me, MeO 和 *t*-Bu)或三氟甲基时, 反应可以获得相当的收率(43%~84%)和对映选择性控制(70%~79% *ee*). 此外, 芳环间位取代的二芳基乙炔也可以 70%~73%的收率和 72%~76% *ee* 对映选择性地生成螺环己烯酮类产物 **3ai**~**3ak**. 令人满意的是, 1,2-二(呋喃-3-基)乙炔和 1,2-二(噻吩-2-基)乙炔也是合适的底物, 分别以 43%收率、67% *ee* 和 53%收率、65% *ee* 获得产物 **3al** 和 **3am**. 值得注意的是, 非对称的苯基烷基炔 **2n** 和 **2o** 也顺利参与该反应, 获得了 70% *ee* 对映选择性的螺环己烯酮 **3an** 和 **3ao**, 尽管只有中等收率(37%和 25%收率). 此外, 2-(1-苯基乙烯基)苯酚 **1b** 与二苯乙炔 **2a** 的螺环去芳构化反应也能以 51%收率和 38% *ee* 对映选择性获得 **3ba**. 通过振动圆二色谱(VCD)法确定了 **3ba** 的绝对构型为 *S*(详见支持信息), 其他产物的构型通过类比确定.

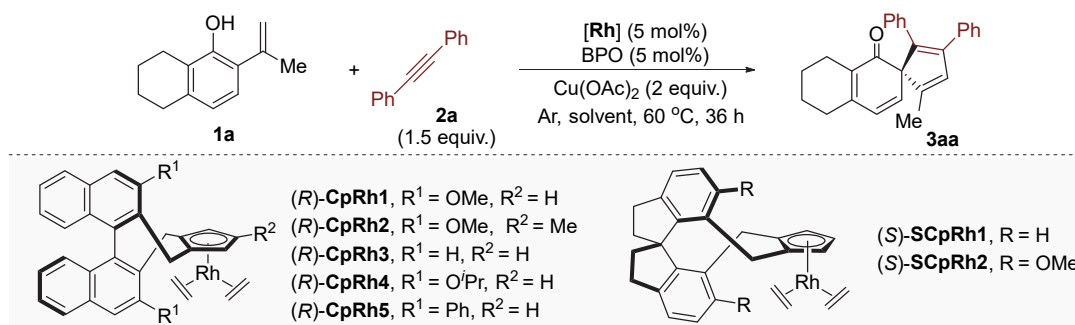
我们也提出了可能的催化循环机理(图 2)^[4b,6a], 首先铑催化剂对酚羟基去质子化, 得到的中间体 **I** 随后经历烯炔进攻/再芳构化过程得到环铑物种 **III**. 中间体 **III** 与炔烃配位迁移插入得到八元环铑物种 **IV**, 这一步被认为是决定对映选择性的步骤, 并且其与酮式六元环铑物种 **V** 存在可逆平衡. 环铑物种 **V** 经历还原消除构建 C—C 键, 得到目标产物 **3aa**. 同时释放出 Rh(I), 由 Cu(OAc)₂ 氧化得到 Rh(III), 完成催化循环.

2 结论

铑催化的 2-烯基苯酚与炔烃的对映选择性 C—H 活化/螺环去芳构化反应可以在温和条件下顺利进行. 使用手性环戊二烯 Rh 催化剂 **CpRh1**, 反应可以以最高

表 1 C—H 活化/环化反应条件优化^a

Table 1 Optimization of the C—H activation/annulation reaction conditions



Entry	[Rh]	Solvent	Yield ^b /%	ee ^c /%
1	(<i>R</i>)-CpRh1	CH ₃ CN	48	74
2	(<i>R</i>)-CpRh2	CH ₃ CN	60	40
3	(<i>R</i>)-CpRh3	CH ₃ CN	50	60
4	(<i>R</i>)-CpRh4	CH ₃ CN	39	56
5	(<i>R</i>)-CpRh5	CH ₃ CN	8	39
6	(<i>S</i>)-SCpRh1	CH ₃ CN	18	54
7	(<i>S</i>)-SCpRh2	CH ₃ CN	60	38
8 ^d	(<i>R</i>)-CpRh1	CH ₃ CN	52	76
9 ^d	(<i>R</i>)-CpRh1	^t AmylOH	60	75
10 ^d	(<i>R</i>)-CpRh1	1,4-Dioxane	14	83
11 ^d	(<i>R</i>)-CpRh1	THF	21	80
12 ^d	(<i>R</i>)-CpRh1	DMF	31	70
13 ^d	(<i>R</i>)-CpRh1	1,4-Dioxane/ ^t AmylOH	42	77
14 ^d	(<i>R</i>)-CpRh1	THF/ ^t AmylOH	52	76
15 ^d	(<i>R</i>)-CpRh1	DMF/ ^t AmylOH	81 (77 ^e)	81

^a Reaction conditions: 1a (0.1 mmol), 2a (1.5 equiv.), [Rh] (5 mol%), dibenzoyl peroxide (BPO) (5 mol%), Cu(OAc)₂ (2.0 equiv.), solvent (1 mL), argon, 60 °C, 36 h. ^b Determined by ¹H NMR of the reaction mixture using 1,3,5-trimethoxybenzene as an external standard. ^c Determined by high-pressure liquid chromatography (HPLC) analysis. ^d Without BPO. ^e Isolated yield.

84%的收率和 81% ee 对映选择性获得结构丰富的螺环己烯酮化合物. 其他由 C—H 活化引发的不对称去芳构化反应研究还在进行中.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

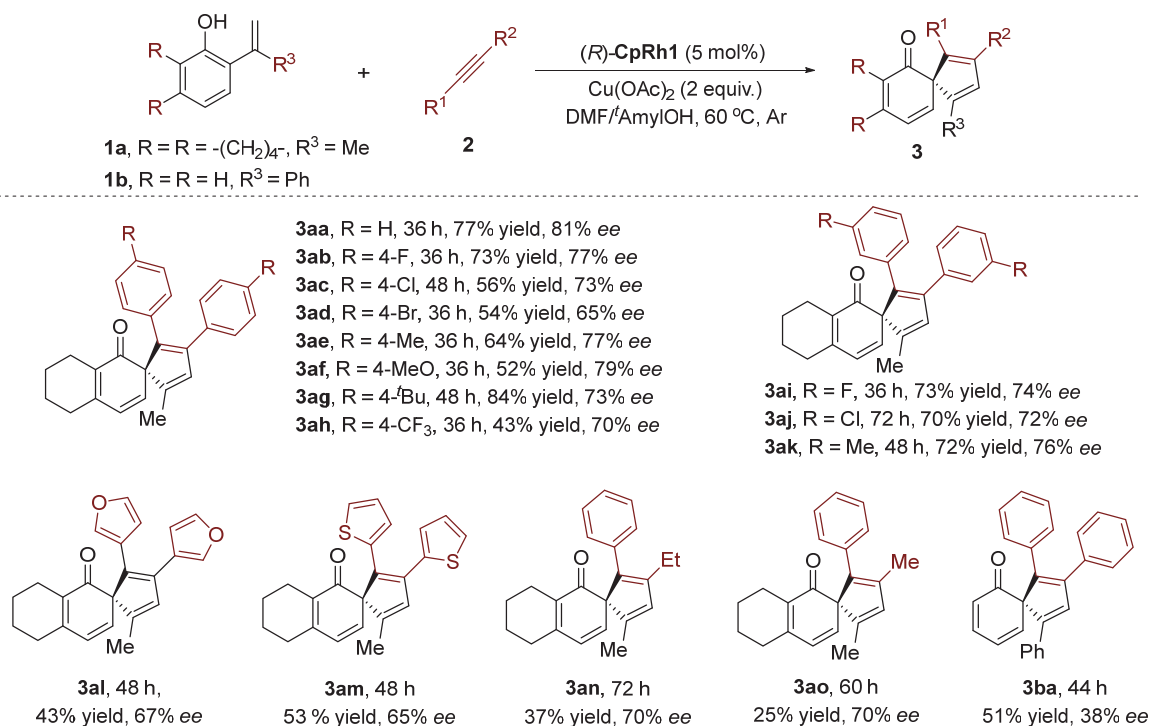
除特别说明外, 所有反应均在氩气氛围下进行, 所有操作都严格按照无水无氧标准进行. 除特殊说明外, 所有原料及溶剂均为商品化试剂. 溶剂纯化过程均参照标准方法进行. ¹H NMR, ¹³C NMR, ¹⁹F NMR 和 ³¹P NMR(频率分别对应于 400、100 和 377 MHz)均在 Bruker 或者 Agilent 型核磁共振波谱仪上测定. ¹H NMR 的内标为 TMS (δ 0.00)或 CDCl₃ (δ 7.26), ¹³C NMR 以 CDCl₃ (δ 77.16)为内标, ¹⁹F NMR 的外标为 CCl₃F. 高分辨质谱 (ESI)在 Agilent 6224 TOF LC/MS 上测定. IR 在 Perkin-Elmer 983G 或者 Shimidazu IR-400 型红外光谱仪上测定. 熔点在 X-4 型显微熔点仪上测定. 比旋光度([α])在 Perkin-Elmer 341 旋光仪上测定, 光源使用钠光灯. 对映体过量(ee)在 Waters 2489 UV/Visible detector, Waters

1525 binary HPLC pump 和 Waters 2707 auto sampler 或 supercritical fluid chromatography (SFC) analysis 仪器上测定.

3.2 实验方法

在干燥的 10 mL Schlenk 管中加入 1 (37.7 mg, 0.2 mmol), 2 (1.5 equiv.)、(*R*)-CpRh1 (5.9 mg, 5 mol%)、Cu(OAc)₂ (72.6 mg, 2.0 equiv.). 将体系抽换氩气三次, 然后加入 DMF (1.0 mL)和 ^tAmylOH (1 mL). 加热至 60 °C 反应, 薄层色谱(TLC)跟踪反应完全后, 用氨水淬灭, 乙酸乙酯萃取, 合并有机相, 水洗三次, 饱和食盐水洗涤一次, 无水硫酸钠干燥、过滤、旋干. 柱层析纯化(石油醚/乙酸乙酯, *V*:*V*=10:1)得产物 3.

(*S*)-5-甲基-2,3-二苯基-5',6',7',8'-四氢-1'*H*-螺[环戊烷-2'-萘]-2,4-二烯-1'-酮(3aa): 黄色油状物, 55.9 mg, 产率 77%. [α]_D²² +118.4 (*c* 0.1, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.33~7.30 (m, 2H), 7.25~7.20 (m, 3H), 7.11~7.07 (m, 3H), 7.01~6.99 (m, 2H), 6.52 (q, *J*=1.6 Hz, 1H), 6.24 (d, *J*=9.2 Hz, 1H), 5.88 (d, *J*=9.2 Hz, 1H), 2.41~2.36 (m, 2H), 2.35~2.29 (m, 2H), 1.76 (d, *J*=



Reaction conditions: **1** (0.2 mmol), **2** (1.5 equiv.), (*R*)-**CpRh1** (5 mol%), Cu(OAc)₂ (2.0 equiv.), DMF/AmylOH (2 mL), argon, 60 °C

图式 1 铑催化 2-烯基酚与炔烃的对映体选择性螺环化反应
Scheme 1 Rhodium-catalyzed enantioselective spiroannulation of 2-alkenylphenols with alkynes

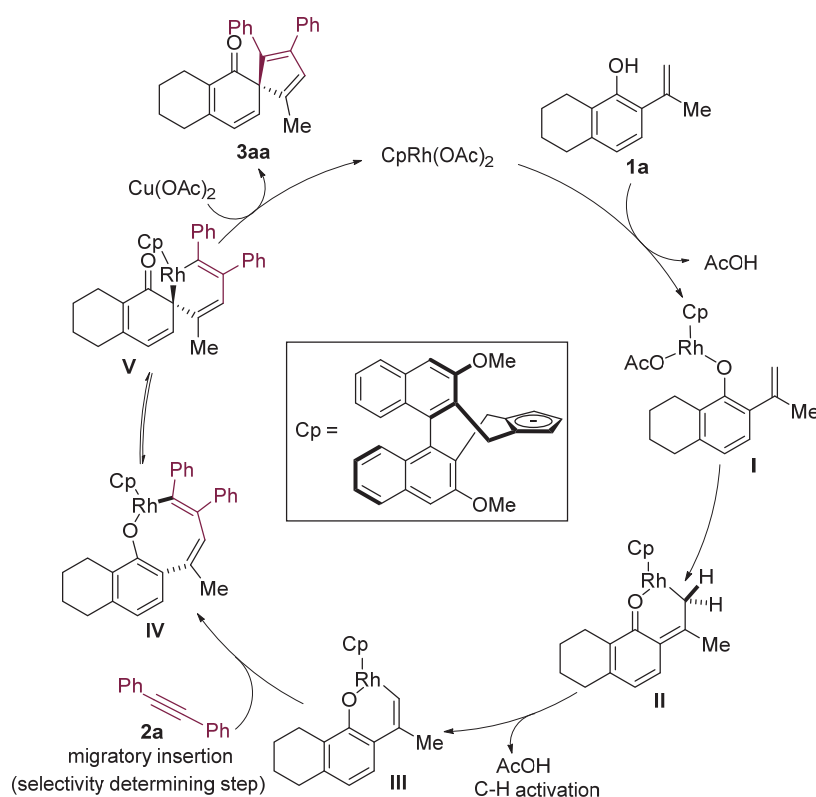


图 2 C—H 活化/螺环化反应可能的催化循环
Figure 2 Proposed catalytic cycle for C—H activation/spiroannulation reaction

1.6 Hz, 3H), 1.70~1.62 (m, 4H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 196.2, 150.8, 146.2, 144.9, 141.6, 136.6, 136.2,

135.9, 134.7, 133.6, 128.6, 128.42, 128.37, 128.1, 127.4, 127.3, 126.8, 76.0, 30.9, 22.17, 22.15, 22.0, 13.2; IR (film) $\nu_{\max}$: 3053, 2934, 2859, 2362, 2246, 1644, 1600, 1573, 1494, 1440, 1364, 1278, 1253, 1200, 1177, 1136, 1068, 1028, 1003, 971, 910, 840, 797, 759, 731, 696, 647, 616 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{O}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 365.1900, found 365.1895. HPLC (正己烷/异丙醇, $V:V=90:10$, 流速 1.0 mL/min, $\lambda=254$ nm, 25 $^{\circ}\text{C}$), $t_{\text{R}}(\text{major})=6.07$ min, $t_{\text{R}}(\text{minor})=13.18$ min, $ee=81\%$.

(*S*)-2,3-双(4-氟苯基)-5-甲基-5',6',7',8'-四氢-1'*H*-螺[环戊烷-1,2'-萘]-2,4-二烯-1'-酮(**3ab**): 黄色油状物, 58.0 mg, 产率 73%. $[\alpha]_{\text{D}}^{23}+144.8$ (c 0.1, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.27~7.22 (m, 2H), 6.99~6.90 (m, 4H), 6.84~6.78 (m, 2H), 6.49~6.47 (m, 1H), 6.25 (d, $J=9.2$ Hz, 1H), 5.85 (d, $J=9.2$ Hz, 1H), 2.45~2.23 (m, 4H), 1.76 (d, $J=1.6$ Hz, 3H), 1.72~1.59 (m, 4H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 196.1, 162.1 (d, $J=245.6$ Hz), 161.8 (d, $J=245.1$ Hz), 151.0, 146.5, 143.9, 140.3, 136.1, 134.2, 133.7, 131.9 (d, $J=3.3$ Hz), 131.8 (d, $J=3.3$ Hz), 130.2 (d, $J=7.8$ Hz), 130.1 (d, $J=7.7$ Hz), 127.6, 115.4 (d, $J=17.6$ Hz), 115.2 (d, $J=17.6$ Hz), 76.0, 30.9, 22.12, 22.08, 22.0, 13.2; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ : -114.2, -115.0; IR (film) $\nu_{\max}$: 2932, 1644, 1570, 1484, 1434, 1397, 1363, 1297, 1254, 1201, 1175, 1072, 1007, 909, 824, 791, 763, 730, 650, 630 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{F}_2\text{O}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 401.1712, found 401.1702. HPLC (正己烷/异丙醇, $V:V=95:5$, 流速 1.0 mL/min, $\lambda=254$ nm, 25 $^{\circ}\text{C}$), $t_{\text{R}}(\text{major})=13.80$ min, $t_{\text{R}}(\text{minor})=16.59$ min, $ee=77\%$.

(*S*)-2,3-双(4-氯苯基)-5-甲基-5',6',7',8'-四氢-1'*H*-螺[环戊烷-1,2'-萘]-2,4-二烯-1'-酮(**3ac**): 黄色油状物, 48.2 mg, 产率 56%. $[\alpha]_{\text{D}}^{24}+85.1$ (c 0.1, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.22 (s, 4H), 7.10~7.09 (m, 1H), 7.08~7.07 (m, 1H), 6.93~6.92 (m, 1H), 6.91~6.90 (m, 1H), 6.47 (d, $J=1.6$ Hz, 1H), 6.26 (d, $J=9.2$ Hz, 1H), 5.83 (d, $J=9.2$ Hz, 1H), 2.43~2.38 (m, 2H), 2.33~2.25 (m, 2H), 1.75 (d, $J=1.6$ Hz, 3H), 1.72~1.60 (m, 4H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 195.8, 151.1, 147.1, 144.4, 140.8, 136.0, 134.2, 134.2, 134.1, 133.7, 133.4, 132.8, 129.9, 129.7, 128.8, 128.6, 127.7, 76.0, 30.9, 22.2, 22.1, 22.0, 13.2; IR (film) $\nu_{\max}$: 3053, 2934, 1735, 1644, 1572, 1488, 1435, 1365, 1274, 1242, 1200, 1174, 1133, 1092, 1012, 972, 916, 828, 795, 764, 735, 703 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{Cl}_2\text{O}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 433.1121, found 433.1105. HPLC (正己烷/异丙醇, $V:V=95:5$, 流速 1.0 mL/min, $\lambda=254$ nm, 25 $^{\circ}\text{C}$), $t_{\text{R}}(\text{major})=6.38$ min,

$t_{\text{R}}(\text{minor})=7.05$ min, $ee=73\%$.

(*S*)-2,3-双(4-溴苯基)-5-甲基-5',6',7',8'-四氢-1'*H*-螺[环戊烷-1,2'-萘]-2,4-二烯-1'-酮(**3ad**): 黄色油状物, 55.7 mg, 产率 54%. $[\alpha]_{\text{D}}^{24}+130.4$ (c 0.1, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.38 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.26~7.23 (m, 2H), 7.15 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 6.85 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 6.48 (s, 1H), 6.28 (d, $J=9.2$ Hz, 1H), 5.85 (d, $J=9.2$ Hz, 1H), 2.42~2.39 (m, 2H), 2.33~2.30 (m, 2H), 1.76 (s, 3H), 1.73~1.63 (m, 4H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 195.7, 151.1, 147.2, 144.5, 140.8, 135.9, 134.65, 134.60, 134.1, 133.7, 131.7, 131.5, 130.2, 130.0, 127.7, 121.7, 121.0, 75.9, 30.9, 22.14, 22.07, 21.9, 13.1; IR (film) $\nu_{\max}$: 2923, 2853, 1484, 1435, 1279, 1131, 1072, 1007, 824, 793, 764, 735, 702 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{Br}_2\text{O}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 521.0110, found 521.0105. HPLC (正己烷/异丙醇, $V:V=90:10$, 流速 1.0 mL/min, $\lambda=254$ nm, 25 $^{\circ}\text{C}$), $t_{\text{R}}(\text{major})=6.36$ min, $t_{\text{R}}(\text{minor})=7.13$ min, $ee=65\%$.

(*S*)-2,3-双(4-甲基苯基)-5-甲基-5',6',7',8'-四氢-1'*H*-螺[环戊烷-1,2'-萘]-2,4-二烯-1'-酮(**3ae**): 黄色油状物, 50.2 mg, 产率 64%. $[\alpha]_{\text{D}}^{22}+258.0$ (c 0.1, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.23 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.05 (d, $J=7.6$ Hz, 2H), 6.92~6.90 (m, 4H), 6.50 (q, $J=1.6$ Hz, 1H), 6.23 (d, $J=9.2$ Hz, 1H), 5.87 (d, $J=9.2$ Hz, 1H), 2.42~2.39 (m, 2H), 2.36~2.32 (m, 2H), 3.33 (s, 3H), 2.24 (s, 3H), 1.75 (d, $J=1.6$ Hz, 3H), 1.72~1.65 (m, 4H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 196.5, 150.7, 145.5, 144.3, 141.0, 137.1, 137.0, 136.3, 135.0, 133.5, 133.4, 133.2, 129.1, 128.9, 128.5, 128.1, 127.1, 75.9, 30.9, 22.2, 22.0, 21.4, 21.3, 13.1; IR (film) $\nu_{\max}$: 2926, 2855, 1726, 1646, 1574, 1513, 1450, 1364, 1279, 1199, 1121, 1073, 1020, 819, 763, 735, 702 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{O}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 393.2213, found 393.2204. HPLC (正己烷/异丙醇, $V:V=95:5$, 流速 1.0 mL/min, $\lambda=254$ nm, 25 $^{\circ}\text{C}$), $t_{\text{R}}(\text{major})=17.05$ min, $t_{\text{R}}(\text{minor})=21.31$ min, $ee=77\%$.

(*S*)-2,3-双(4-甲氧基苯基)-5-甲基-5',6',7',8'-四氢-1'*H*-螺[环戊烷-1,2'-萘]-2,4-二烯-1'-酮(**3af**): 黄色油状物, 44.5 mg, 产率 52%. $[\alpha]_{\text{D}}^{23}+198.8$ (c 0.1, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.26~7.24 (m, 2H), 6.96~6.94 (m, 2H), 6.79~6.77 (m, 2H), 6.66~6.64 (m, 2H), 6.49 (d, $J=1.6$ Hz, 2H), 6.23 (d, $J=9.2$ Hz, 2H), 5.87 (d, $J=9.2$ Hz, 1H), 3.79 (s, 3H), 3.73 (s, 3H), 2.42~2.38 (m, 2H), 2.34~2.32 (m, 2H), 1.74 (d, $J=1.6$ Hz, 3H), 1.71~1.62 (m, 4H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 196.7, 158.8, 158.2, 150.8, 145.2, 143.3, 140.0, 137.1, 134.8,

133.5, 129.8, 129.5, 128.78, 128.75, 127.1, 113.7, 113.6, 75.9, 55.3, 55.2, 30.9, 22.1, 22.0, 13.2; IR (film) $\nu_{\max}$: 3349, 2938, 2832, 1642, 1608, 1570, 1508, 1459, 1288, 1248, 1179, 1028, 832, 809, 766, 733 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{O}_3$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 425.2111, found 425.2106. HPLC (正己烷/异丙醇, $V:V=95:5$, 流速 1.0 mL/min, $\lambda=254$ nm, 25 $^{\circ}\text{C}$), $t_{\text{R}}(\text{minor})=9.77$ min, $t_{\text{R}}(\text{major})=12.48$ min, $ee=79\%$.

(S)-2,3-双(4-叔丁基苯基)-5-甲基-5',6',7',8'-四氢-1'H-螺[环戊烷-1,2'-萘]-2,4-二烯-1'-酮(**3ag**): 黄色泡沫状固体, 79.8 mg, 产率 84%. $[\alpha]_{\text{D}}^{23}+117.6$ (c 0.1, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.32~7.27 (m, 4H), 7.11~7.08 (m, 2H), 6.96~6.93 (m, 2H), 6.48 (d, $J=1.6$ Hz, 1H), 6.24 (d, $J=9.2$ Hz, 1H), 5.89 (d, $J=9.2$ Hz, 1H), 2.42~2.39 (m, 2H), 2.36~2.31 (m, 2H), 1.74 (d, $J=1.6$ Hz, 3H), 1.72~1.63 (m, 4H), 1.31 (s, 9H), 1.24 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 196.6, 150.6, 150.2, 149.3, 145.0, 144.1, 140.9, 137.5, 135.4, 133.7, 133.5, 132.8, 128.2, 127.6, 127.0, 125.3, 125.0, 75.9, 34.7, 34.5, 31.5, 31.4, 30.9, 22.18, 22.17, 22.0, 13.0; IR (film) $\nu_{\max}$: 2958, 2927, 2863, 1648, 1604, 1572, 1494, 1461, 1406, 1363, 1272, 1197, 1111, 1081, 1019, 968, 907, 834, 796, 766, 739, 663 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{35}\text{H}_{41}\text{O}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 477.3552, found 477.3152. HPLC (正己烷/异丙醇, $V:V=90:10$, 流速 1.0 mL/min, $\lambda=254$ nm, 25 $^{\circ}\text{C}$), $t_{\text{R}}(\text{minor})=4.18$ min, $t_{\text{R}}(\text{major})=4.82$ min, $ee=73\%$.

(S)-2,3-双(4-三氟甲基苯基)-5-甲基-5',6',7',8'-四氢-1'H-螺[环戊烷-1,2'-萘]-2,4-二烯-1'-酮(**3ah**): 浅绿色油状物, 42.8 mg, 产率 43%. $[\alpha]_{\text{D}}^{24}+46.0$ (c 0.1, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.53 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.42~7.36 (m, 4H), 7.08 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 6.51~6.50 (m, 1H), 6.31 (dd, $J=9.2$ Hz, 1H), 5.87 (d, $J=9.2$ Hz, 1H), 2.48~2.38 (m, 2H), 2.36~2.27 (m, 2H), 1.78 (d, $J=1.6$ Hz, 3H), 1.73~1.65 (m, 4H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 195.3, 151.2, 148.2, 145.5, 141.7, 139.3, 139.0, 135.5, 134.0, 133.9, 129.7(q, $J=21.5$ Hz), 128.9, 128.5, 128.0, 125.6, 125.4, 124.2 (q, $J=180.3$ Hz), 76.1, 30.9, 22.2, 22.1, 21.9, 13.2; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ : -62.57, -62.59; IR (film) $\nu_{\max}$: 3671, 2971, 2920, 1645, 1616, 1573, 1408, 1324, 1254, 1165, 1121, 1069, 1018, 841, 803, 766 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{23}\text{F}_6\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 501.1648, found 501.1639. HPLC (正己烷/异丙醇, $V:V=95:5$, 流速 1.0 mL/min, $\lambda=254$ nm, 25 $^{\circ}\text{C}$), $t_{\text{R}}(\text{major})=8.28$ min, $t_{\text{R}}(\text{minor})=10.98$ min, $ee=70\%$.

(S)-2,3-双(3-氟苯基)-5-甲基-5',6',7',8'-四氢-1'H-螺

[环戊烷-1,2'-萘]-2,4-二烯-1'-酮(**3ai**): 浅绿色油状物, 58.2 mg, 产率 73%. $[\alpha]_{\text{D}}^{23}+119.8$ (c 0.1, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.26~7.21 (m, 1H), 7.09~7.06 (m, 2H), 7.04~6.98 (m, 1H), 6.93~6.92 (m, 1H), 6.83~6.70 (m, 3H), 6.46 (s, 1H), 6.26 (d, $J=9.2$ Hz, 1H), 5.83 (d, $J=9.2$ Hz, 1H), 2.42~2.37 (m, 2H), 2.35~2.29 (m, 2H), 1.75 (s, 3H), 1.72~1.64 (m, 4H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 195.7, 162.8 (d, $J=244.0$ Hz), 162.6 (d, $J=244.0$ Hz), 151.1, 147.2, 144.7, 141.1, 137.9 (d, $J=7.9$ Hz), 137.6 (d, $J=8.0$ Hz), 135.8, 134.1, 133.8, 130.0 (d, $J=8.3$ Hz), 129.7 (d, $J=8.4$ Hz), 127.8, 124.4 (d, $J=3.1$ Hz), 124.3 (d, $J=3.0$ Hz), 115.3 (d, $J=21.9$ Hz), 115.0 (d, $J=22.0$ Hz), 114.6 (d, $J=21.0$ Hz), 113.9 (d, $J=21.0$ Hz), 75.9, 30.9, 22.2, 22.1, 21.9, 13.2; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ : -113.1, -113.4; IR (film) $\nu_{\max}$: 2923, 2853, 1726, 1645, 1571, 1484, 1435, 1279, 1131, 1072, 1007, 824, 793, 764, 735, 702 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{F}_2\text{O}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 401.1712, found 401.1714. HPLC (正己烷/异丙醇, $V:V=90:10$, 流速 1.0 mL/min, $\lambda=254$ nm, 25 $^{\circ}\text{C}$), $t_{\text{R}}(\text{major})=5.93$ min, $t_{\text{R}}(\text{minor})=8.34$ min, $ee=74\%$.

(S)-2,3-双(4-氯苯基)-5-甲基-5',6',7',8'-四氢-1'H-螺[环戊烷-1,2'-萘]-2,4-二烯-1'-酮(**3aj**): 浅绿色油状物, 60.7 mg, 产率 70%. $[\alpha]_{\text{D}}^{24}+96.0$ (c 0.1, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.33~7.31 (m, 1H), 7.23~7.18 (m, 2H), 7.17~7.13 (m, 1H), 7.10~7.07 (m, 1H), 7.05~7.00 (m, 1H), 6.00~6.98 (m, 1H), 6.86~6.83 (m, 1H), 6.48~6.47 (m, 1H), 6.29 (d, $J=9.6$ Hz, 1H), 5.82 (d, $J=9.6$ Hz, 1H), 2.42~2.39 (m, 2H), 2.35~2.33 (m, 2H), 1.77 (s, 3H), 1.70~1.66 (m, 4H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 195.8, 151.1, 147.6, 144.7, 140.9, 137.5, 137.2, 135.7, 134.4, 134.03, 133.99, 133.9, 129.8, 129.5, 128.5, 128.1, 127.9, 127.8, 127.2, 126.85, 128.82, 75.9, 30.9, 22.2, 22.1, 22.0, 13.3; IR (film) $\nu_{\max}$: 2933, 2857, 1645, 1593, 1564, 1472, 1432, 1365, 1278, 1202, 1163, 1081, 996, 974, 936, 884, 845, 817, 787, 759, 735 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{Cl}_2\text{O}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 433.1121, found 433.1120. HPLC (正己烷/异丙醇, $V:V=95:5$, 流速 1.0 mL/min, $\lambda=254$ nm, 25 $^{\circ}\text{C}$), $t_{\text{R}}(\text{major})=5.76$ min, $t_{\text{R}}(\text{minor})=7.34$ min, $ee=72\%$.

(S)-2,3-双(3-甲基苯基)-5-甲基-5',6',7',8'-四氢-1'H-螺[环戊烷-1,2'-萘]-2,4-二烯-1'-酮(**3ak**): 黄色泡沫状固体, 56.6 mg, 产率 72%. $[\alpha]_{\text{D}}^{24}+183.8$ (c 0.1, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.19 (s, 1H), 7.15~7.12 (m, 2H), 7.05~7.03 (m, 1H), 7.01~6.97 (m, 1H), 6.91 (d, $J=$

7.6 Hz, 1H), 6.82~6.80 (m, 2H), 6.53 (s, 1H), 6.24 (d, $J=9.2$ Hz, 1H), 5.88 (d, $J=9.2$ Hz, 1H), 2.48~2.35 (m, 4H), 2.28 (s, 3H), 2.16 (s, 3H), 1.77 (s, 3H), 1.73~1.63 (m, 4H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 196.3, 150.7, 145.9, 144.9, 141.5, 137.8, 137.3, 137.0, 136.2, 135.7, 134.9, 133.6, 129.1, 128.9, 128.2, 128.1, 127.9, 127.5, 127.1, 125.7, 125.5, 75.8, 30.9, 22.2, 22.1, 21.5, 13.2; IR (film) ν_{max} : 3037, 2930, 2857, 1643, 1603, 1575, 1486, 1435, 1363, 1279, 1255, 1200, 1135, 1093, 1029, 973, 911, 832, 789, 762, 732 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{O}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 393.2213, found 393.2210. HPLC (正己烷/异丙醇, $V:V=95:5$, 流速 1.0 mL/min, $\lambda=254$ nm, 25 $^{\circ}\text{C}$), $t_{\text{R}}(\text{major})=11.41$ min, $t_{\text{R}}(\text{minor})=24.01$ min, $ee=76\%$.

(*S*)-2,3-双(3-呋喃基)-5-甲基-5',6',7',8'-四氢-1'*H*-螺[环戊烷-1,2'-萘]-2,4-二烯-1'-酮(**3al**): 黄色泡沫, 29.4 mg, 产率 43%. $[\alpha]_{\text{D}}^{24}+51.8$ (c 0.1, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.56 (s, 1H), 7.38~7.37 (m, 1H), 7.26~7.25 (m, 1H), 7.18 (s, 1H), 6.47 (s, 1H), 6.38~6.34 (m, 1H), 6.30 (s, 1H), 6.26 (d, $J=9.6$ Hz, 1H), 5.80 (d, $J=9.2$ Hz, 1H), 2.45~2.42 (m, 2H), 2.35~2.32 (m, 2H), 1.73~1.66 (m, 4H), 1.74 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 196.3, 150.9, 145.7, 142.9, 142.6, 141.0, 139.5, 136.9, 135.3, 133.7, 133.2, 132.6, 127.2, 120.8, 120.3, 110.4, 110.2, 75.0, 30.9, 22.09, 22.07, 22.0, 13.0; IR (film) ν_{max} : 3669, 2972, 2935, 1768, 1643, 1573, 1508, 1434, 1401, 1366, 1277, 1257, 1200, 1162, 1068, 977, 909, 872, 853, 824, 787, 765, 731, 650 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 367.1305, found 367.1304. HPLC (正己烷/异丙醇, $V:V=90:10$, 流速 1.0 mL/min, $\lambda=254$ nm, 25 $^{\circ}\text{C}$), $t_{\text{R}}(\text{minor})=7.28$ min, $t_{\text{R}}(\text{major})=7.98$ min, $ee=67\%$.

(*S*)-2,3-双(2-噻吩基)-5-甲基-5',6',7',8'-四氢-1'*H*-螺[环戊烷-1,2'-萘]-2,4-二烯-1'-酮(**3am**): 黄色油状物, 39.9 mg, 产率 53%. $[\alpha]_{\text{D}}^{23}+76.9$ (c 0.1, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.26~7.24 (m, 1H), 7.18~7.17 (m, 2H), 6.99 (dd, $J=5.2, 4.0$ Hz, 1H), 6.89 (dd, $J=5.2, 4.0$ Hz, 1H), 6.77 (dd, $J=3.6, 1.2$ Hz, 1H), 6.51 (d, $J=1.6$ Hz, 1H), 6.26 (d, $J=9.2$ Hz, 1H), 5.86 (d, $J=9.2$ Hz, 1H), 2.41~2.37 (m, 2H), 2.33~2.29 (m, 2H), 1.77 (s, 3H), 1.71~1.60 (m, 4H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 195.9, 150.7, 146.6, 138.9, 137.3, 136.7, 135.7, 134.7, 133.5, 133.3, 128.0, 127.10, 127.08, 126.9, 126.7, 126.4, 125.9, 76.0, 30.8, 22.11, 22.08, 22.0, 13.3; IR (film) ν_{max} : 2923, 2854, 1644, 1493, 1459, 1436, 1412, 1363, 1277, 1234, 1206, 1187, 1080, 967, 827, 762, 699, 662 cm^{-1} .

HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{OS}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 377.1028, found 377.1022. HPLC (正己烷/异丙醇, $V:V=90:10$, 流速 1.0 mL/min, $\lambda=254$ nm, 25 $^{\circ}\text{C}$), $t_{\text{R}}(\text{major})=6.96$ min, $t_{\text{R}}(\text{minor})=8.60$ min, $ee=65\%$.

(*S*)-3-乙基-5-甲基-2-苯基-5',6',7',8'-四氢-1'*H*-螺[环戊烷-1,2'-萘]-2,4-二烯-1'-酮(**3an**): 浅绿色油状物, 23.4 mg, 产率 37%. $[\alpha]_{\text{D}}^{23}+155.7$ (c 0.1, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.24~7.20 (m, 2H), 7.16~7.12 (m, 1H), 7.09~7.06 (m, 2H), 6.32 (s, 1H), 6.18 (d, $J=9.2$ Hz, 1H), 5.78 (d, $J=9.2$ Hz, 1H), 2.45 (q, $J=7.6$ Hz, 2H), 2.39~2.35 (m, 2H), 2.33~2.28 (m, 2H), 1.70 (s, 3H), 1.68~1.62 (m, 4H), 1.16 (t, $J=7.6$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 196.8, 150.7, 148.2, 145.8, 140.3, 137.4, 136.1, 134.1, 133.5, 128.13, 128.11, 126.9, 126.5, 75.3, 30.8, 22.2, 22.0, 21.8, 13.9, 13.1; IR (film) ν_{max} : 3040, 2925, 2855, 1646, 1597, 1574, 1493, 1437, 1349, 1276, 1247, 1201, 1161, 1132, 1001, 842, 803, 772, 756, 696, 625 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{ONa}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 339.1719, found 339.1726. HPLC (正己烷/异丙醇, $V:V=95:5$, 流速 1.0 mL/min, $\lambda=254$ nm, 25 $^{\circ}\text{C}$), $t_{\text{R}}(\text{major})=9.52$ min, $t_{\text{R}}(\text{minor})=14.94$ min, $ee=70\%$.

(*S*)-3,5-二甲基-2-苯基-5',6',7',8'-四氢-1'*H*-螺[环戊烷-2'-萘]-2,4-二烯-1'-酮(**3ao**): 浅绿色油状物, 15.1 mg, 产率 25%. $[\alpha]_{\text{D}}^{22}+98.8$ (c 0.1, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.25~7.20 (m, 2H), 7.16~7.08 (m, 3H), 6.22 (s, 1H), 6.20 (d, $J=9.2$ Hz, 1H), 5.77 (d, $J=9.2$ Hz, 1H), 2.42~2.38 (m, 2H), 2.35~2.32 (m, 2H), 2.12 (s, 3H), 1.73~1.62 (m, 4H), 1.72 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 196.8, 150.8, 145.5, 142.0, 140.9, 137.7, 136.5, 136.0, 133.5, 128.2, 127.8, 126.8, 126.3, 75.1, 30.9, 22.2, 22.1, 15.1, 12.8; IR (film) ν_{max} : 3077, 2931, 2859, 1646, 1598, 1572, 1493, 1438, 1366, 1278, 1253, 1199, 1163, 1072, 913, 843, 808, 759, 730, 697, 646 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{O}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 303.1743, found 303.1750. HPLC (正己烷/异丙醇, $V:V=95:5$, 流速 1.0 mL/min, $\lambda=254$ nm, 25 $^{\circ}\text{C}$), $t_{\text{R}}(\text{major})=11.76$ min, $t_{\text{R}}(\text{minor})=18.25$ min, $ee=70\%$.

(*S*)-1,2,4-三苯基螺[4.5]十-1,3,7,9-四烯-6-酮(**3ba**): 黄色油状物, 37.8 mg, 产率 51%. $[\alpha]_{\text{D}}^{22}+4.9$ (c 0.1, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.47 (s, 1H), 7.31~7.27 (m, 6H), 7.24~7.16 (m, 7H), 7.12~7.07 (m, 3H), 6.49 (dd, $J=9.2, 6.0$ Hz, 1H), 6.28 (d, $J=10.0$ Hz, 1H), 6.23~6.20 (m, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 196.6, 148.2, 145.7, 143.1, 142.3, 141.5, 135.0, 134.9, 134.2, 133.6, 129.4, 129.2, 128.8, 128.6, 128.4, 128.1,

127.8, 127.7, 125.8, 123.2, 75.5; IR (film) $\nu_{\max}$: 3058, 2921, 2360, 1660, 1624, 1598, 1574, 1548, 1492, 1444, 1409, 1367, 1245, 1182, 1134, 1071, 1025, 963, 909, 869, 756, 731, 695, 637 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{O}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 373.1587, found 373.1580. HPLC (正己烷/异丙醇, $V:V=95:5$, 流速 1.0 mL/min, $\lambda=254$ nm, 25 $^{\circ}\text{C}$), $t_{\text{R}}(\text{minor})=19.02$ min, $t_{\text{R}}(\text{major})=24.19$ min, $ee=38\%$.

辅助材料(Supporting Information) 目标化合物 **3aa**~**3ao**, **3ba** 的 ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{19}F NMR 谱和液相色谱图. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] For reviews on transition-metal-catalyzed C—H activation/annulation reactions, see:
 - (a) Satoh, T.; Miura, M. *Chem.-Eur. J.* **2010**, *16*, 11212.
 - (b) Ackermann, L. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 281.
 - (c) Yang, Y.; Li, K.; Cheng, Y.; Wan, D.; Li, M.; You, J. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 2872.
 - (d) Duarah, G.; Kaishap, P. P.; Begum, T.; Gogoi, S. *Adv. Synth. Catal.* **2019**, *361*, 654.
 - (d) Kuang, G.; Liu, G.; Zhang, X.; Lu, N.; Peng, Y.; Xiao, Q.; Zhou, Y. *Synthesis* **2020**, *52*, 993.
 - (e) Saha, A.; Shankar, M.; Sau, S.; Sahoo, A. K. *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 4561.
 Selected reviews on transition-metal-catalyzed C—H functionalizations, see:
 - (f) Ji, Y.; Zhang, M.; Xing, M.; Cui, H.; Zhao, Q.; Zhang, C. *Chin. J. Chem.* **2021**, *39*, 391.
 - (g) Liu, X.; Kuang, C.; Su, C. *Acta Chim. Sinica* **2022**, *80*, 1135 (in Chinese).
 - (刘霞, 匡春香, 苏长会, 化学学报, **2022**, *80*, 1135.)
 - (h) Gu, H.; Jin, X.; Li, J.; Li, H.; Liu, J. *Chin. J. Org. Chem.* **2022**, *42*, 2682 (in Chinese).
 - (顾海春, 靳新新, 李嘉琪, 李贺, 刘景林, 有机化学, **2022**, *42*, 2682.)
- [2] (a) Reddy Chidipudi, S.; Khan, I.; Lam, H. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 12115.
- (b) Dooley, J. D.; Reddy Chidipudi, S.; Lam, H. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10829.
- (c) Reddy Chidipudi, S.; Burns, D. J.; Khan, I.; Lam, H. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 13975.
- [3] (a) Nan, J.; Zuo, Z.; Luo, L.; Bai, L.; Zheng, H.; Yuan, Y.; Liu, J.; Luan, X.; Wang, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17306.
- (b) Han, L.; Wang, H.; Luan, X. *Org. Chem. Front.* **2018**, *5*, 2453.
- (c) Hao, J.; Ge, Y.; Yang, L.; Wang, J.; Luan, X. *Tetrahedron Lett.* **2021**, *71*, 153050.
- (d) Li, K.; Bai, L.; Luan, X. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, *39*, 2211 (in Chinese).
- (李锐雨, 白璐, 栾新军, 有机化学, **2019**, *39*, 2211.)
- (e) Li, H.; Cui, X. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 543 (in Chinese).
- (李欢, 崔秀灵, 有机化学, **2020**, *40*, 543.)
- [4] (a) Zheng, J.; Wang, S.-B.; Zheng, C.; You, S.-L. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4880.
- (b) Zheng, C.; Zheng, J.; You, S.-L. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 262.
- [5] Other examples of enantioselective C—H spiroannulation reactions with alkynes, see:
 - (a) Zhang, M.; Huang, G. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 9356.
 - (b) Zheng, J.; Wang, S.-B.; Zheng, C.; You, S.-L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 4540.
 - (c) Duarah, G.; Kaishap, P. P.; Sarma, B.; Gogoi, S. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 10196.
 - (d) Li, H.; Gontla, R.; Flegler, J.; Merten, C.; Ziegler, S.; Antonchick, A. P.; Waldmann, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 307.
 - (e) Huang, Y.-Q.; Wu, Z.-J.; Zhu, L.; Gu, Q.; Lu, X.; You, S.-L.; Mei, T.-S. *CCS Chem.* **2022**, *4*, 3181.
 - (f) Wang, Y.; Huang, X.; Wang, Q.; Tang, Y.; Xu, S.; Li, Y. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 757.
 - (g) Wei, W.; Scheremetjew, A.; Ackermann, L. *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 2783.
- [6] For C—H spiroannulation reactions of phenols with alkynes in a racemic manner, see:
 - (a) Seoane, A.; Casanova, N.; Quinones, N.; Mascareñas, J. L.; Guillas, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7607.
 - (b) Kujawa, S.; Best, D.; Burns, D. J.; Lam, H. W. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 8599.
 - (c) Zuo, Z.; Yang, X.; Liu, J.; Nan, J.; Bai, L.; Wang, Y.; Luan, X. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 3349.
 - (d) Lin, P.-P.; Han, X.-L.; Ye, G.-H.; Li, J.-L.; Li, Q.; Wang, H. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 12966.
 - (e) Liu, A.; Han, K.; Wu, X.-X.; Chen, S.; Wang, J. *Chin. J. Chem.* **2020**, *38*, 1257.
 - (f) Liu, T.; Han, L.; Zhang, J.; Lu, G. *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 10484.
- [7] (a) Pettus, T. R. R.; Inoue, M.; Chen, X.-T.; Danishefsky, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6160.
- (b) Zhan, Z.-J.; Li, C.-P.; Shan, W.-G. *J. Chem. Res.* **2007**, *1*, 38.
- (c) Saito, Y.; Takashima, Y.; Kamada, A.; Suzuki, Y.; Suenaga, M.; Okamoto, Y.; Matsunaga, Y.; Hanai, R.; Kawahara, T.; Gong, X.; Tori, M.; Kuroda, C. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 10011.
- (d) Sandargo, B.; Michehl, M.; Praditya, D.; Steinmann, E.; Stadler, M.; Surup, F. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 3286.
- [8] For selected reviews on Rh-catalyzed C—H functionalizations, see:
 - (a) Ye, B.; Cramer, N. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1308.
 - (b) Yoshino, T.; Satake, S.; Matsunaga, S. *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 7346.
 - (c) Shaaban, S.; Davies, C.; Waldmann, H. *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 6512.
 - (d) Mas-Rosello, J.; Herraiz, A. G.; Audic, B.; Laverny, A.; Cramer, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 13198.
 - (e) Davies, C.; Shaaban, S.; Waldmann, H. *Trends Chem.* **2022**, *4*, 318.
- [9] (a) Ye, B.; Cramer, N. *Science* **2012**, *338*, 504.
- (b) Ye, B.; Cramer, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 636.
- (c) Zheng, J.; Cui, W.-J.; Zheng, C.; You, S.-L. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5242.

(Lu, Y.)