

## 蒽光二聚体衍生的手性单膦配体：借助化学拆分的制备路线和不对称烯丙基胺化的合成应用

任天磊<sup>a,b</sup> 汪鑫<sup>a,b</sup> 丛欢<sup>\*,a,b</sup><sup>(a)</sup> 中国科学院理化技术研究所 中国科学院光化学转换与功能材料重点实验室 北京 100190<sup>(b)</sup> 中国科学院大学 北京 100049

**摘要** 蒽光二聚体具有前手性骨架，因此可作为构筑新型手性配体的核心结构。此前工作中具备光学活性的蒽光二聚体衍生的单膦配体均由高效液相色谱拆分得到，成为制约合成规模与成本控制的瓶颈。此研究发展了一种基于化学拆分、廉价且易于操作的配体合成新路线。该路线的特点是利用脯氨酸衍生的手性辅基，成功实现了对 1-氨基取代的蒽光二聚体的化学拆分，进而利用拆分后的光学纯对映异构体，针对一系列蒽光二聚体衍生的单膦配体进行发散式地合成。经过上述化学拆分路线合成的手性单膦配体( $S_a,S_p$ )-**L1** 被应用于钯催化的不对称烯丙基胺化反应，适用于多种不同取代的芳胺类亲核试剂，并且具有高产率和对映选择性。

**关键词** 蒽光二聚体；手性单膦配体；化学拆分；烯丙基胺化；钯催化

## Anthracene Photodimer-Derived Chiral Monophosphine Ligands: Preparative Route through Chemical Resolution and Synthetic Application in Asymmetric Allylic Amination

Ren, Tianlei<sup>a,b</sup> Wang, Xin<sup>a,b</sup> Cong, Huan<sup>\*,a,b</sup><sup>(a)</sup> CAS Key Laboratory of Photochemical Conversion and Optoelectronic Materials, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100190<sup>(b)</sup> University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049

**Abstract** Anthracene photodimer has a prochiral skeleton, which can be employed as the core structure to construct new chiral ligands. In previous works, the monophosphine ligands derived from optically active anthracene photodimer were prepared through resolution using high performance liquid chromatography, which became a bottleneck for the synthetic scale and cost control. Herein, an inexpensive and operationally friendly route for these ligands is reported, based on chemical resolution. The route features the use of a proline-derived chiral auxiliary that facilitate successful chemical resolution of 1-amino substituted anthracene photodimer. From the resulting optically pure enantiomers, divergent syntheses of a series of anthracene photodimer-derived monophosphine ligands have been achieved. Prepared from the above route, the chiral monophosphine ligand ( $S_a,S_p$ )-**L1** has been applied to palladium-catalyzed asymmetric allylic amination reactions, which is suitable for a wide range of aniline-type nucleophiles with high yield and enantioselectivity.

**Keywords** anthracene photodimer; chiral monophosphine ligand; chemical resolution; asymmetric allylic amination; palladium catalysis

蒽光二聚体具有独特的 X 形状骨架，是蒽在紫外光照射下发生分子间[4+4]环加成的反应产物<sup>[1]</sup>，并已在分子开关<sup>[2]</sup>、能量存储<sup>[3]</sup>、功能聚合物<sup>[4]</sup>、大环分子合成<sup>[5]</sup>等领域获得了广泛应用。通过在适当位点引入取代基，可以降低蒽光二聚体的分子对称性，形成独具特色的

手性结构单元，从而启发基于蒽光二聚体作为核心结构的新颖手性试剂的创制与应用。近年来，本课题组发展了一系列单取代蒽光二聚体衍生的手性单膦配体，并用于钯催化的偶联方法学中，展示出了优秀的催化活性和立体选择性<sup>[6]</sup>。然而，此前工作中蒽光二聚体衍生的手

\* Corresponding author. E-mail: hcong@mail.ipc.ac.cn

Received September 12, 2024; revised October 31, 2024; published online November 20, 2024.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22071257, 92356307) and the Technical Institute of Physics and Chemistry Director's Fund, Chinese Academy of Sciences.

国家自然科学基金(Nos. 22071257, 92356307)和中国科学院理化技术研究所所长基金资助项目。

性单膦配体均需要由高效液相色谱(HPLC)配合手性固定相拆分相应的膦氧化物得到, 导致每一个手性配体都需要单独优化拆分条件, 而且合成效率和规模受限于昂贵的拆分设备。

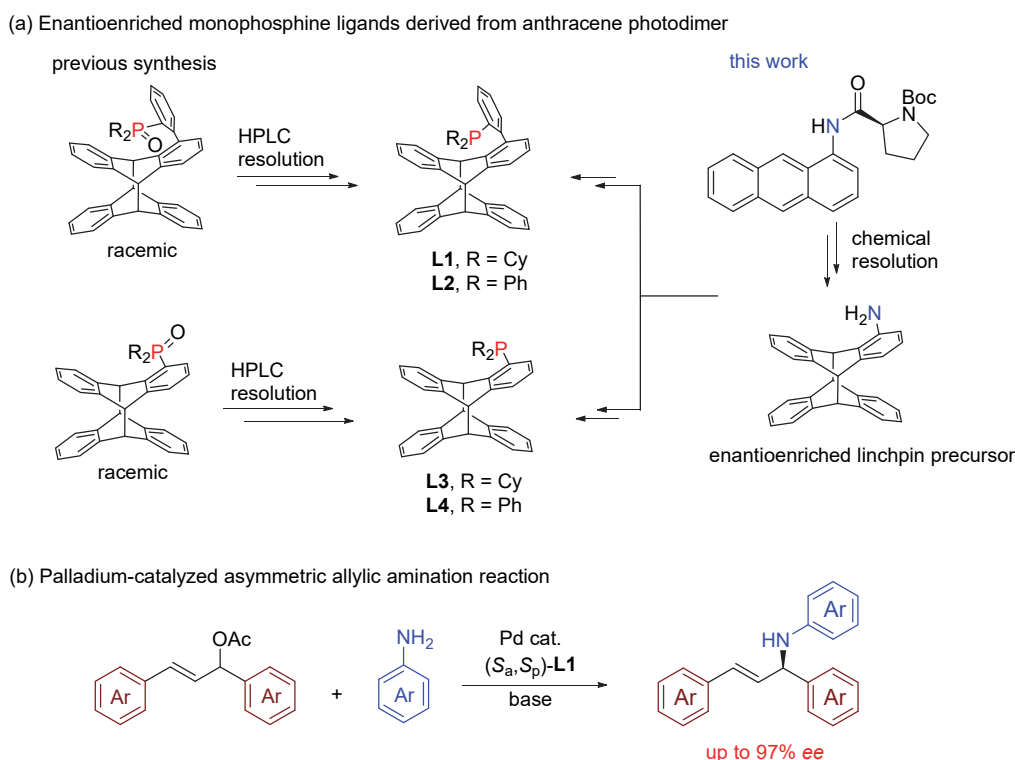
目前通过对映选择性方法合成手性蒽光二聚体衍生物主要通过手性辅基或超分子手性诱导的手段<sup>[7]</sup>, 但遗憾的是现有方法并不适用于制备手性单膦配体所需的单取代蒽光二聚体底物。因此为了进一步拓展蒽光二聚体衍生的手性单膦配体的结构设计与方法学应用, 发展不依赖高效液相色谱拆分并且更加通用经济的配体合成路线具有重要意义。

本研究以廉价的脯氨酸衍生物为手性辅基, 成功实现了对 1-氨基取代的蒽光二聚体的化学拆分。拆分过程中除了一次普通柱层析外, 其他纯化步骤均可用重结晶完成, 易于放大, 展现出优秀的操作友好性, 可实现一次投料制备总计克级的两种对映异构体。所得到的 99% *ee* 值的光学纯 1-氨基蒽光二聚体可作为核心中间体, 发散性地制备多种手性单膦配体, 从而大幅提升配体合成路线的效率和通用性(Scheme 1a)。在此基础上, 探索了蒽光二聚体衍生的手性单膦配体应用于钯催化不对称烯丙基胺化反应, 其中使用配体(*S<sub>a</sub>*,*S<sub>p</sub>*)-L1 的反应条件展现了优秀的反应产率和对映选择性(Scheme 1b)。

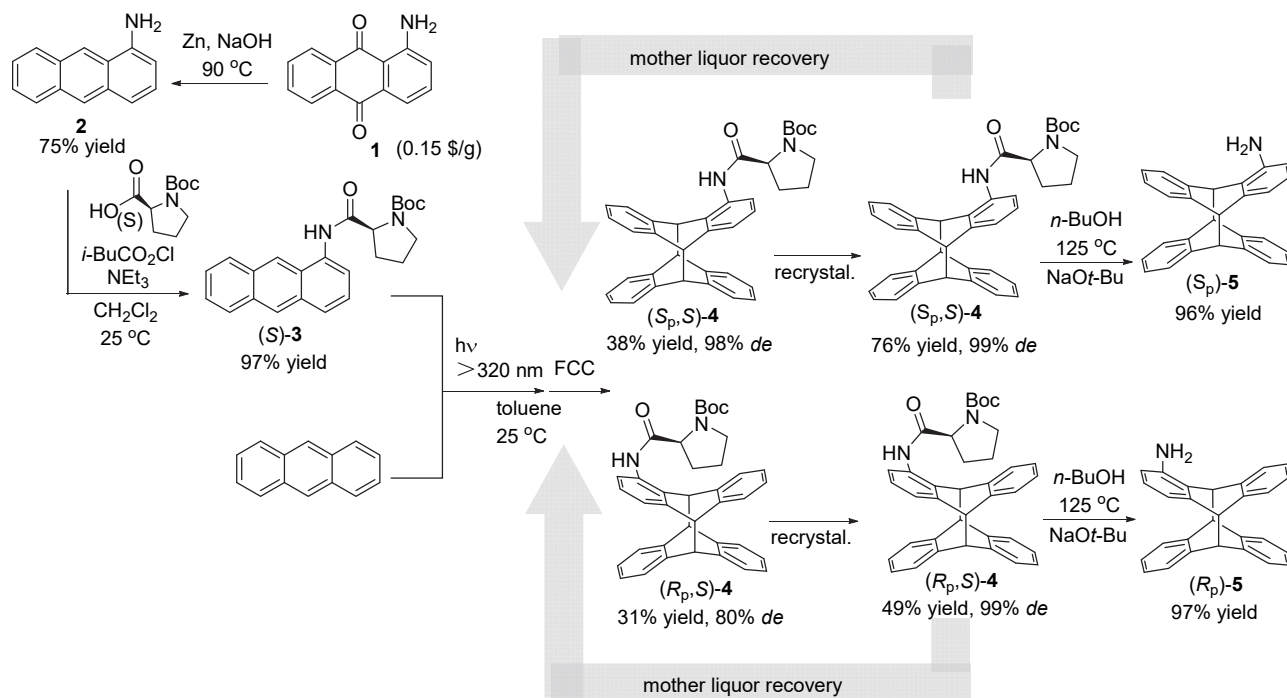
## 1 结果与讨论

Scheme 2 描述了基于化学拆分的配体合成新路线。首先从廉价易得的 1-氨基蒽醌(1)出发, 在锌粉还原的条件下制备 1-氨基蒽(2)<sup>[8]</sup>。随后进行酰胺缩合反应连接带有叔丁氧羰基保护的 *L*-脯氨酸手性辅基<sup>[9]</sup>, 粗产物经过简单重结晶即可在克级规模下制备 1-氨基蒽衍生物(*S*)-3。将(*S*)-3 与过量的蒽在光照下进行[4+4]环加成反应, 可获得异二聚体 4 的两个非对映异构体组成的混合物, 反应生成的异构体相对比例为 62:38。这两个非对映异构体在硅胶为固定相的柱层析中可以得到有效分离, 从而实现了单取代蒽二聚体的拆分。其中主要异构体(*S<sub>p</sub>*,*S*)-4 和次要异构体(*R<sub>p</sub>*,*S*)-4 在硅胶柱上被先后洗脱, 分别得到 38%产率、98% *de* 值和 31%产率、80% *de* 值的初步产物, 在 2 g 反应规模下的总分离收率接近 70%。这两个非对映异构体的纯度可通过重结晶提升至 99% *de* 值(图 1), 重结晶后的母液可以回收并再次进行拆分, 从而降低物料损失。随后, 99% *de* 值的两个异构体在碱性条件下切断酰胺键脱除手性辅基得到目标产物, 分别以接近定量的产率得到对映异构体(*S<sub>p</sub>*)-5 和(*R<sub>p</sub>*)-5。

光学纯的 1-氨基蒽光二聚体 5 具备多样的衍生化能力, 可通过一系列官能团转换, 发散性制备多种蒽光二

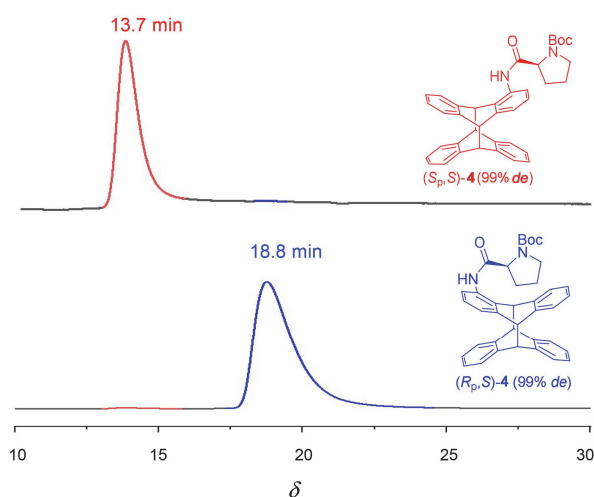


**图式 1** (a)通过化学拆分制备蒽光二聚体衍生的对映体富集的单膦配体和(b)单膦配体在钯催化不对称烯丙基胺化反应中的应用  
**Scheme 1** (a) Preparation of enantioenriched monophosphine ligands derived from anthracene photodimer through chemical resolution; (b) Application of the monophosphine ligand in palladium-catalyzed asymmetric allylic amination reaction



图式 2 1-氨基取代的蒽光二聚体的化学拆分

Scheme 2 Chemical resolution of 1-amino-substituted anthracene photodimer

图 1 HPLC 法测定拆分后(*S<sub>p</sub>S<sub>p</sub>*)-4 和(*R<sub>p</sub>S<sub>p</sub>*)-4 的 *de* 值Figure 1 *de* values of (*S<sub>p</sub>S<sub>p</sub>*)-4 and (*R<sub>p</sub>S<sub>p</sub>*)-4 after resolution determined by HPLC method

HPLC condition: OD-H column, *n*-hexane/*i*-PrOH (*V/V*=97/3) as the mobile phase, flow rate=1.0 mL/min.

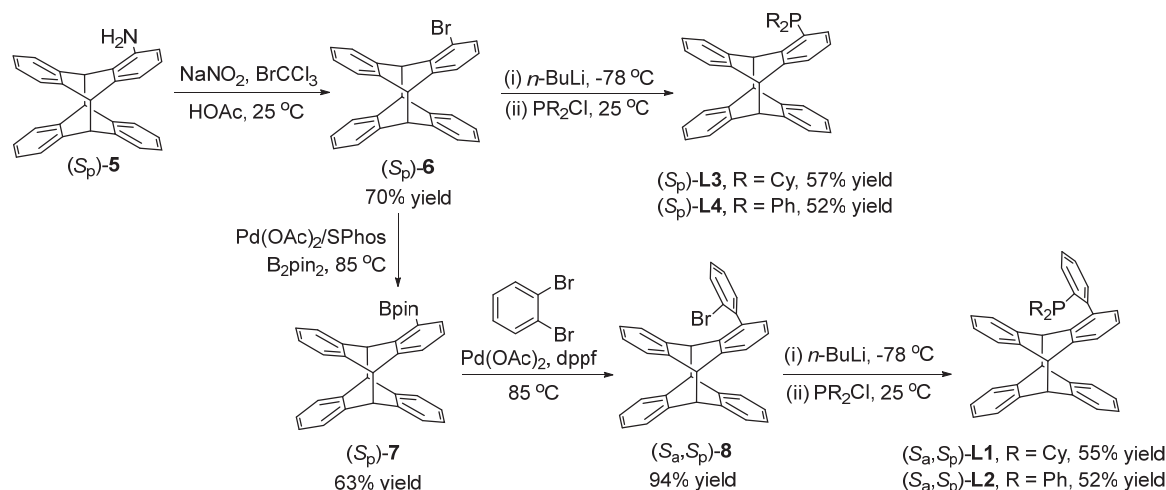
聚体衍生的单膦配体(Scheme 3). 例如, 借助 Sandmeyer 反应<sup>[10]</sup>, 将(*S<sub>p</sub>*)-5 通过重氮盐中间体制备了溴代合成砌块(*S<sub>p</sub>*)-6. 将(*S<sub>p</sub>*)-6 进行钯催化的 Miyaura 硼化能够获得硼酸酯(*S<sub>p</sub>*)-7, 后续通过 Suzuki-Miyaura 偶联构筑具有联苯轴手性结构的蒽光二聚体(*S<sub>a</sub>S<sub>p</sub>*)-8. 其中联苯骨架的轴手性构型受到蒽光二聚体空间位阻的影响而得到有效控制, 偶联后分离得到的产物为单一的(*S<sub>a</sub>S<sub>p</sub>*)构型. 中间体(*S<sub>a</sub>S<sub>p</sub>*)-8 的溴代位点可通过锂卤交换继而与二烷

基或二芳基氯化膦反应引入不同的含膦基团, 从而分别构筑手性单膦配体(*S<sub>a</sub>S<sub>p</sub>*)-L1 和(*S<sub>a</sub>S<sub>p</sub>*)-L2. 此外, 合成砌块(*S<sub>p</sub>*)-6 亦可直接进行锂卤交换以及含膦基团引入的反应, 合成手性单膦配体(*S<sub>p</sub>*)-L3 和(*S<sub>p</sub>*)-L4. 在这些衍生化步骤中, 蒽光二聚体的手性得到完好保持, 所合成的单膦配体的 *ee* 值均达到 99%.

上述基于化学拆分的合成新路线采用廉价易得的天然氨基酸衍生物作为手性辅基, 且合成光学纯的核心中间体 **5** 仅需一次柱层析, 操作简便. 中间体 **5** 结构中的氨基可在不影响蒽光二聚体的手性的基础上进行转化, 引入卤代、硼代等易于衍生的手性合成砌块, 可以满足合成手性单膦配体以及开发其他类型的功能手性分子所需的关键原料需求, 具备丰富的应用潜力.

在发散性合成手性单膦配体 L1~L4 的基础上, 进一步探索了此类配体在钯催化的不对称烯丙基胺化反应中的应用. 烯丙基胺是合成生物活性分子和药物分子的重要结构单元<sup>[11]</sup>. 借助手性配体的创新和应用, 不对称烯丙基胺化反应<sup>[12]</sup>在近几十年来获得了长足的发展, 尤其是钯催化剂搭配 Trost 配体或手性螺环膦-噁唑啉 (PHOX)配体促进的 Tsuji-Trost 反应<sup>[13]</sup>是不对称合成烯丙基胺最有效的方法之一. 目前在该反应所使用的氨基亲核试剂中, 苄胺和邻苯二甲酰亚胺衍生物被广泛研究, 而亲核性较低的苯胺类<sup>[14]</sup>则报道很少, 其中实现高对映选择性和广泛底物范围的合成方法更具挑战性.

采用 1,3-二苯基烯丙基乙酸酯 **9a** 和苯胺 **10a** 分别



图式 3 发散性合成蒽光二聚体衍生的手性单膦配体

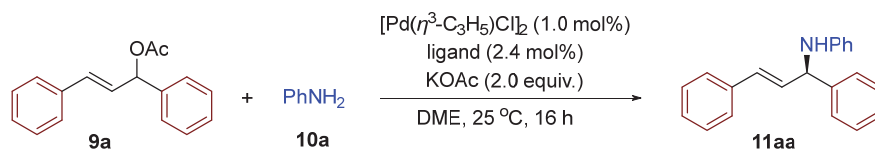
Scheme 3 Divergent synthesis of chiral monophosphine ligands derived from anthracene photodimer

作为模型反应中的亲电和亲核试剂, 对包括钯催化剂、配体、碱、溶剂、浓度和温度等在内的一系列反应参数进行了筛选和优化(表 1). 其中配体是对反应产率和选择性起到决定性的重要因素之一. 在上述 4 种单膦配体 L1~L4 中, 使用(*S<sub>p</sub>*)-L3 和(*S<sub>p</sub>*)-L4 不能获得目标产物 11aa, 而结构中膦取代基略有不同的两个配体(*S<sub>a,S<sub>p</sub></sub>*)-L1 和(*S<sub>a,S<sub>p</sub></sub>*)-L2 在这个反应中展现出显著的差异. 含有二

环己基膦的(*S<sub>a,S<sub>p</sub></sub>*)-L1 配体在室温下即表现出优秀的催化活性和选择性, 以 98%产率和 94% *ee* 值得到手性烯丙基胺(*R*)-11aa, 其绝对构型经过与文献中已知化合物对比确定<sup>[14h]</sup>; 相比之下, 仅将环己基替换成苯基的配体(*S<sub>a,S<sub>p</sub></sub>*)-L2 则在相同条件下只能得到 7%产率和 46% *ee* 值的反应产物. 这一现象与文献中相关配体催化活性的对比结果相符<sup>[6b,15]</sup>, 可能归因于膦上的环己基取代相较于苯基取代的给电子能力更强、空间位阻更大, 从而能够更有效地推动催化循环中的决速步骤. 接下来, 进一

表 1 手性配体的评估<sup>a</sup>

Table 1 Evaluation of the chiral ligands



|                                                                                                                       |                                                                                         |                                                                      |                                                                               |                                                                  |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| <p>(<i>S<sub>a,S<sub>p</sub></sub></i>)-L1<br/>&gt; 98% conv.<br/>98% yield, 94% <i>ee</i><br/>Standard condition</p> | <p>(<i>S<sub>a,S<sub>p</sub></sub></i>)-L2<br/>8% conv.<br/>7% yield, 46% <i>ee</i></p> | <p>(<i>S<sub>p</sub></i>)-L3<br/>&lt; 5% conv.<br/>&lt; 2% yield</p> | <p>(<i>S<sub>p</sub></i>)-L4<br/>&lt; 5% conv.<br/>&lt; 2% yield</p>          | <p>(<i>S</i>)-L5<br/>82% conv.<br/>79% yield, -80% <i>ee</i></p> |
| <p>(<i>R,R</i>)-L6<br/>11% conv.<br/>11% yield, -13% <i>ee</i></p>                                                    | <p>(<i>S</i>)-L7<br/>&gt; 98% conv.<br/>95% yield, 92% <i>ee</i></p>                    | <p>(<i>S</i>)-L8<br/>5% conv.<br/>5% yield, 9% <i>ee</i></p>         | <p>(<i>R,S<sub>p</sub></i>)-L9<br/>25% conv.<br/>23% yield, 58% <i>ee</i></p> |                                                                  |

<sup>a</sup> Reaction conditions unless specified otherwise: **9a** (0.1 mmol), **10a** (0.2 mmol), [Pd( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Cl]<sub>2</sub> (1.0 mol%), ligand (2.4 mol%), and KOAc (2 equiv.) in solvent at 25 °C for 16 h under a nitrogen atmosphere. The conversions and yields were determined by <sup>1</sup>H NMR analysis of the crude reaction mixture using 1,3,5-trimethoxybenzene as an internal standard. The *ee* values of **11aa** were determined by HPLC analysis on a chiral stationary phase.



步评估了几种在其他不对称烯丙基胺化体系中取得成功的优势手性配体, 包括 1,1'-联萘-2,2'-双二苯膦(BIN-AP)配体 **L5**<sup>[16]</sup>, Trost 配体 **L6**<sup>[17]</sup>和手性螺环膦-噁唑啉(PHOX)配体 **L7**<sup>[18]</sup>, 其中只有 **L7** 给出了接近但略逊于 **L1** 的反应结果. 此外, 膦手性单膦配体 **L8**<sup>[19]</sup>尽管在不对称偶联反应中有较好的表现, 但在该反应中活性较低. 二茂铁衍生的手性配体 **L9**<sup>[20]</sup>在不对称烯丙基 C—H 官能化的文献报道中展示了优异的立体选择性, 但在这个烯丙基胺化反应中表现欠佳. 通过对上述配体的筛选, 确定了手性单膦配体 **L1** 在这一烯丙基芳胺化模型反应中成为配体的最佳选择, 并进一步优化得到了反应的标准条件.

在确定了模型反应的标准条件后, 进一步探索了以苯胺衍生物作为反应亲核试剂的底物范围(表 2). 一系列不同电子性质和不同取代位置的苯胺均可成功用于该反应体系中, 包括邻位取代甲基(**11ab**)或大位阻的异丙基(**11ac**)的苯胺亲核试剂均可得到优秀的产率和对映选择性. 使用给电子基, 如甲氧基(**11ad**)、乙酰氨基(**11ae**)取代的亲核试剂, 反应产率尚可, 但对映选择性有所降低. 对于共轭型的取代基, 当苯胺对位连有乙烯基时(**11af**), 反应能有效进行, 提供 88%产率和 94% *ee*; 而当对位连有苯基时(**11ag**), 导致产物对映选择性有一定程度下降(82% *ee*). 接下来尝试了一系列吸电子取代基修饰的苯胺底物, 包括氟(**11ah**)、三氟甲基(**11ai**)、三氟甲氧基(**11aj**)、氰基(**11ak**)以及氯(**11al**)均适用于该体系, 同时给出令人满意的产率和对映选择性. 受上述成功底物例子的鼓舞, 进一步拓展了亲核试剂的底物范围, 例如杂芳胺 3-氨基吡啶(**11am**)给出了 76%产率和 93% *ee*、二苯并[b,d]呋喃-1-胺(**11an**)给出了 97%产率和 93% *ee*, 值得一提的是, 二者均需提升反应温度至 40 °C 才能达到较高的转化率. 对于更大空间位阻的稠环芳烃, 使用 1-氨基萘(**11ao**)和 1-氨基蒽(**11ap**)均能得到高产率和对映选择性的产物.

接下来探索了不同的亲电试剂. 当 1,3-二苯基烯丙基乙酸酯的两端苯环连有对位甲基(**11ba**)、间位甲基(**11ca**)、间位甲氧基(**11da**)等给电子基团时, 反应均给出了高产率和较好的对映选择性. 对于对位含氟(**11ea**)的底物, 需要提升反应温度至 40 °C 以提高反应速率, 最终反应以 89%产率和 83% *ee* 获得产物; 而对位连有氯取代基(**11fa**)的亲电试剂可以在标准条件下的室温进行, 生成 89%产率和 93% *ee* 的产物. 将亲电试剂的两侧苯基替换为更大位阻的 1-萘基时(**11ga**), 反应的对映选择性得到了一定提升(97% *ee*); 将两侧苯基替换为杂环噻吩时(**11ha**), 反应同样有效, 能够以 94%产率和 88% *ee* 获得产物.

## 2 结论

综上所述, 本文报道了基于化学拆分的高效、发散性地制备蒽光二聚体衍生的手性单膦配体的新一代路线. 该合成路线廉价且易于操作, 摆脱了对不同结构的同类手性配体逐一筛选、高效液相色谱拆分条件的局限, 为后续拓展此类手性配体的结构与应用提供了有力的方法学储备. 在此基础上, 采用蒽光二聚体衍生的手性单膦配体成功实现了苯胺类亲核试剂的不对称烯丙基胺化反应, 具有广泛的底物范围和高对映选择性. 未来, 我们将进一步发展这类特色手性配体骨架及其在不对称催化反应中的应用.

## 3 实验部分

### 3.1 仪器与试剂

核磁共振波谱以 CDCl<sub>3</sub> 作为溶剂, 使用 Bruker 600 M 或 400 M 核磁共振仪测试, 化学位移以四甲基硅烷为内标; 高分辨质谱数据使用 Bruker Daltonics Apex IV 质谱仪(ESI)或 AB Sciex MALDI-TOF/TOF 5800 质谱仪(MALDI)进行采集; 手性 HPLC 分析使用岛津 LC-20AD 系统; 光化学反应使用配备 Vis-Ref 滤光片(允许 >320 nm 的光透过)的 300 W 氙灯(泊莱, PLS-SXE300UV)照射.

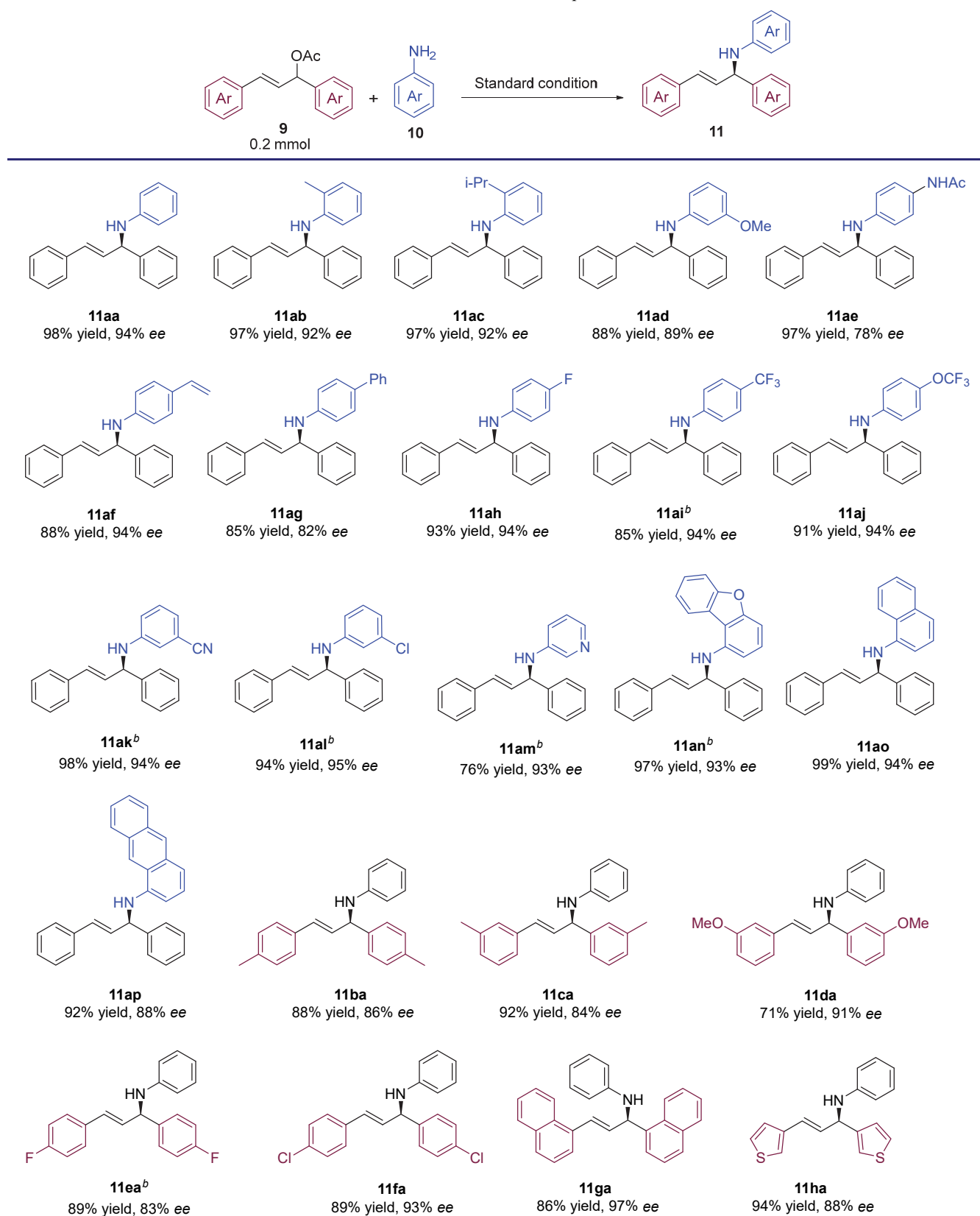
除另有说明, 所有反应均在氮气气氛下使用干燥的玻璃器皿进行. 反应溶剂四氢呋喃、二氯甲烷、乙醚和甲苯预先通过 Innovative Technology PURE SOLV 溶剂纯化系统进行处理. 其它所用试剂和溶剂均为市售并直接使用. 1-氨基蒽(**2**)按照文献方法制备<sup>[8]</sup>.

### 3.2 实验方法

#### 3.2.1 化合物(S)-**3** 的合成

在空气中, 将二氯甲烷(60 mL)加入到含有 *N*-Boc-*L*-脯氨酸(6.70 g, 31 mmol, 1.5 equiv.)的 200 mL 茄型瓶中, 将茄型瓶冷却至 0 °C, 向反应体系中加入氯甲酸异丁酯(4.20 g, 31 mmol, 1.5 equiv.)和 Et<sub>3</sub>N (3.10 g, 31 mmol, 1.5 equiv.), 然后在 0 °C 下搅拌 20 min. 随后将化合物 **2** (4.00 g, 21 mmol, 1.0 equiv.)加入反应体系中, 并在室温下搅拌反应 10 h. 反应完成后, 将混合物用二氯甲烷稀释, 用饱和碳酸氢钠溶液、饱和氯化铵溶液洗涤. 分离有机相, 水相用二氯甲烷萃取三次. 将合并的有机相用无水硫酸钠干燥并过滤, 减压除去溶剂, 所得到的固体用石油醚重结晶, 得到 7.82 g 黄色固体(S)-**3**, 产率 97%. m.p. 227~228 °C; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> +52.1 (*c* 0.67, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 10.11 (s, 1H), 8.75 (s, 1H), 8.43 (s, 1H), 8.29 (s, 1H), 8.11~7.95 (m, 2H), 7.85~7.75 (m, 1H), 7.54~7.41 (m, 3H), 4.71 (s, 1H), 3.54~3.34 (m,

表 2 底物范围<sup>a</sup>  
Table 2 Substrate scope



<sup>a</sup> Standard conditions: **9** (0.2 mmol), **10** (0.4 mmol), [Pd( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Cl]<sub>2</sub> (1.0 mol%), (*S,S*)-**L1** (2.4 mol%), and KOAc (2.0 equiv.) in 1,2-dimethoxyethane (1.0 mL) were stirred at 25 °C for 16 h under nitrogen atmosphere. Isolated yields of **11** were given. The ee values were determined by HPLC analysis on a chiral stationary phase. <sup>b</sup> The reactions were conducted at 40 °C for 24 h under otherwise identical conditions.

2H), 2.71 (s, 1H), 2.17~1.90 (m, 3H), 1.57 (s, 9H);  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 170.2, 156.9, 133.2, 132.0, 131.5, 131.4, 128.4, 127.8, 126.9, 125.6, 125.4, 125.1, 125.0, 124.7, 119.6, 116.7, 81.0, 60.7, 47.3, 28.5, 27.1, 24.7. HRMS calcd for  $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3$   $[\text{M}]^+$  390.1938, found 390.1926.

### 3.2.2 化合物( $S_p,S$ )-4 和( $R_p,S$ )-4 的合成

在手套箱中, 将蒽(9.1 g, 51 mmol, 10 equiv.)、化合物( $S$ )-3 (2.00 g, 5.1 mmol, 1.0 equiv.)和无水甲苯(300 mL)依次加入到厚壁耐压瓶(欣维尔 P170006D)中. 拧紧瓶盖, 将反应瓶从手套箱中取出, 在氙灯照射下室温搅拌 24 h. 反应完成后, ( $S_p,S$ )-4 和( $R_p,S$ )-4 的比例经粗核磁共振检验为 62 : 38. 将反应液通过硅胶短柱过滤, 并用乙酸乙酯洗涤. 在减压下除去溶剂, 并且通过硅胶柱色谱法[石油醚(PE)/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $V:V=10:1$ ]纯化, 分别得到( $S_p,S$ )-4 (1.11 g, 产率 38%, 98% *de*)和( $R_p,S$ )-4 (893 mg, 产率 31%, 80% *de*). 进一步用乙酸乙酯对( $S_p,S$ )-4 进行重结晶, 得到对映纯的白色固体 839 mg, 产率 76%, 99% *de*; 用乙酸乙酯对( $R_p,S$ )-4 进行重结晶, 得到对映纯的白色固体 437 mg, 产率 49%, 99% *de*. 收集母液用于重新拆分.

( $S_p,S$ )-4: 白色固体. 熔点在 200  $^\circ\text{C}$  下保持固体状态, 但因逆[4+4]过程导致分解;  $[\alpha]_D^{30}-36.0$  ( $c$  0.5,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ );  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 9.41 (s, 1H), 7.56~7.40 (m, 1H), 7.22~7.12 (m, 1H), 6.93~6.89 (m, 3H), 6.89~6.86 (m, 1H), 6.85~6.76 (m, 8H), 6.75~6.70 (m, 1H), 4.87~4.72 (m, 1H), 4.69~4.60 (m, 2H), 4.55~4.49 (m, 2H), 3.56~3.33 (m, 2H), 2.74~2.57 (m, 1H), 2.06~1.86 (m, 3H), 1.76 (s, 9H);  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 169.2, 157.3, 144.3, 143.5, 143.4, 143.3, 143.2, 142.6, 134.2, 133.6, 127.1, 127.04, 127.02, 126.99, 126.9, 126.8, 126.0, 125.8, 125.7, 125.64, 125.57, 125.5, 125.4, 125.3, 123.1, 119.6, 80.9, 60.7, 53.7, 53.6, 52.2, 47.6, 47.5, 28.9, 26.9, 24.7. HRMS calcd for  $\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{NaO}_3$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  591.2618, found 591.2595. HPLC [Chiralpak OD-H,  $V(n\text{-hexane})/V(i\text{-PrOH})=97/3$ , 流速=1.0 mL/min,  $\lambda=254$  nm]:  $t_R=13.68$  min (major), 18.35 min (minor).

( $R_p,S$ )-4: 白色固体. 熔点在 200  $^\circ\text{C}$  下保持固体状态, 但因逆[4+4]过程导致分解;  $[\alpha]_D^{30}-40.5$  ( $c$  1.0,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ );  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 9.08 (s, 1H), 7.38~7.23 (m, 1H), 7.04~6.86 (m, 6H), 6.84~6.71 (m, 8H), 4.92~4.71 (m, 1H), 4.68~4.48 (m, 4H), 3.65~3.34 (m, 2H), 2.60 (s, 1H), 2.09~1.83 (m, 3H), 1.77~1.59 (s, 9H);  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 169.5, 157.2, 144.3, 143.5, 143.32, 143.27, 143.2, 142.4, 134.8, 133.7, 127.3,

127.2, 127.05, 127.01, 126.9, 126.85, 126.80, 125.9, 125.74, 125.66, 125.6, 125.53, 125.47, 125.4, 123.8, 120.7, 81.0, 60.7, 53.6, 53.5, 52.3, 47.7, 47.3, 28.8, 27.2, 24.7. HRMS calcd for  $\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{NaO}_3$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  591.2618, found 591.2590. HPLC [Chiralpak OD-H,  $V(n\text{-hexane})/V(i\text{-PrOH})=97/3$ , 流速=1.0 mL/min,  $\lambda=254$  nm]:  $t_R=13.81$  min (minor), 18.75 min (major).

### 3.2.3 化合物( $S_p$ )-5 的合成

将( $S_p,S$ )-4 (1.00 g, 1.8 mmol, 1.0 equiv.)和  $\text{NaOt-Bu}$  (3.45 g, 35 mmol, 20.0 equiv.)加入到正丁醇/二甲基亚砜 (80 mL/5 mL)中, 反应回流 24 h. 冷却至室温后, 减压除去溶剂, 用二氯甲烷稀释, 稀盐酸洗涤. 分离有机相, 用二氯甲烷萃取水相三次, 饱和氯化铵溶液洗涤合并的有机相, 无水硫酸钠干燥并过滤. 减压除去溶剂, 所得到的固体用石油醚重结晶, 得到 626 mg 黄色固体( $S_p$ )-5, 产率 96%.  $[\alpha]_D^{28}+36.5$  ( $c$  0.2,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ );  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.08 (dd,  $J=5.4, 3.2$  Hz, 1H), 6.96 (dd,  $J=5.5, 3.1$  Hz, 1H), 6.92~6.88 (m, 4H), 6.86~6.84 (m, 2H), 6.82~6.79 (m, 4H), 6.64 (dd,  $J=7.6, 7.6$  Hz, 1H), 6.47 (d,  $J=7.2$  Hz, 1H), 6.21 (dd,  $J=7.9, 1.1$  Hz, 1H), 4.56 (s, 2H), 4.53~4.47 (m, 2H), 3.55 (s, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 146.7, 143.5, 143.1, 143.0, 142.8, 142.6, 141.8, 137.3, 127.9, 127.5, 127.4, 127.09, 127.06, 127.02, 126.97, 126.95, 126.4, 126.1, 126.0, 125.9, 125.7, 125.6, 125.5, 120.1, 53.7, 53.4, 52.4, 47.9. HRMS calcd for  $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  372.1747, found 372.1739.

### 3.2.4 化合物( $R_p$ )-5 的合成

将( $R_p,S$ )-4 (0.200 g, 0.35 mmol, 1.0 equiv.)和  $\text{NaOt-Bu}$  (689 mg, 7.0 mmol, 20 equiv.)加入到正丁醇/二甲基亚砜(32 mL/2 mL)中, 反应回流 24 h. 冷却至室温后, 减压除去溶剂, 用二氯甲烷稀释, 稀盐酸洗涤. 分离有机相, 用二氯甲烷萃取水相三次, 饱和氯化铵溶液洗涤合并的有机相, 无水硫酸钠干燥并过滤. 减压除去溶剂, 所得到的固体用石油醚重结晶, 得到 129 mg 黄色固体, 产率 97%. 核磁表征数据与( $S_p$ )-5 相同.

### 3.2.5 化合物( $S_p$ )-6 的合成

在空气中, 将( $S_p$ )-5 (579 mg, 1.6 mmol, 1.0 equiv.)、 $\text{NaNO}_2$  (538 mg, 7.8 mmol, 5.0 equiv.)、 $\text{BrCCl}_3$  (619 mg, 3.1 mmol, 2.0 equiv.)和二氯甲烷/水(4.6 mL/4.6 mL)依次加入到 40 mL 玻璃瓶中, 在 25  $^\circ\text{C}$  下搅拌 5 min. 随后一次性加入冰醋酸(1.8 mL, 32 mmol, 20 equiv.), 室温下搅拌 4 h. 将反应混合物用二氯甲烷稀释, 分离有机相, 用二氯甲烷萃取水相三次. 合并的有机相用无水硫酸钠干燥并过滤. 减压除去溶剂, 粗产物通过硅胶柱色谱法(PE/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /EtOAc,  $V/V/V=20/2/1$ )纯化, 得到 473 mg 黄

色固体, 产率 70%.  $[\alpha]_{\text{D}}^{28} + 14.9$  ( $c$  1.5,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ );  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.20~7.14 (m, 1H), 7.01 (dd,  $J=8.0, 1.1$  Hz, 1H), 6.97~6.89 (m, 5H), 6.88~6.81 (m, 7H), 6.66 (t,  $J=7.6$  Hz, 1H), 5.05 (d,  $J=11.2$  Hz, 1H), 4.59 (d,  $J=11.2$  Hz, 1H), 4.56~4.50 (m, 2H). 表征数据与文献相同<sup>[6a]</sup>.

### 3.2.6 化合物( $S_{\text{p}}$ )-7 的合成

在手套箱中, 将( $S_{\text{p}}$ )-6 (229 mg, 0.53 mmol, 1.0 equiv.)、 $\text{B}_2\text{pin}_2$  (401 mg, 1.6 mmol, 3.0 equiv.)、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (12 mg, 0.053 mmol, 0.10 equiv.)、 $S$ -Phos (45 mg, 0.11 mmol, 0.20 equiv.)、 $\text{K}_3\text{PO}_4$  (394 mg, 1.86 mmol, 3.5 equiv.)和 1,4-二氧六环(7 mL)依次加入到 40 mL 玻璃瓶中. 拧紧盖子, 移出手套箱, 在 85  $^\circ\text{C}$  下搅拌 24 h. 将反应液通过硅藻土短柱过滤并用乙酸乙酯洗涤. 除去溶剂后, 粗产物通过硅胶柱色谱法( $\text{PE}/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$ ,  $V/V/V=20/2/1$ )纯化, 所得到的固体用石油醚重结晶, 得到 161 mg 白色固体( $S_{\text{p}}$ )-7, 产率 63%.  $[\alpha]_{\text{D}}^{27} + 4.6$  ( $c$  1.2,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ );  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.31 (d,  $J=7.4$  Hz, 1H), 7.02~6.95 (m, 2H), 6.93~6.89 (m, 4H), 6.88~6.84 (m, 1H), 6.82~6.74 (m, 7H), 5.45 (d,  $J=11.2$  Hz, 1H), 4.57 (d,  $J=11.2$  Hz, 1H), 4.55~4.50 (m, 2H), 1.44 (s, 12H). 表征数据与文献相同<sup>[6b]</sup>.

### 3.2.7 化合物( $S_{\text{a}}, S_{\text{p}}$ )-8 的合成

在手套箱中, 将( $S_{\text{p}}$ )-7 (129 mg, 0.27 mmol, 1.0 equiv.)、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (6.1 mg, 0.027 mmol, 0.10 equiv.)、1,1'-双(二苯基膦)二茂铁(dppf) (15 mg, 0.027 mmol, 0.10 equiv.)、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  (168 mg, 1.2 mmol, 4.5 equiv.)、 $\text{Ag}_2\text{O}$  (149 mg, 0.54 mmol, 2.0 equiv.)和甲苯(5 mL)依次加入到 40 mL 玻璃瓶中. 拧紧盖子, 移出手套箱. 通过注射器向反应瓶中加入 1,2-二溴苯(189 mg, 0.80 mmol, 3.0 equiv.)和脱气的去离子水(0.5 mL). 反应在 85  $^\circ\text{C}$  下搅拌 24 h, 随后通过硅胶短柱过滤并用乙酸乙酯洗涤. 减压除去溶剂, 粗产物通过硅胶柱色谱法( $\text{PE}/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$ ,  $V/V/V=150/4/1$ )纯化, 得到 130 mg 白色固体产物( $S_{\text{a}}, S_{\text{p}}$ )-8, 产率 94%.  $[\alpha]_{\text{D}}^{28} + 150.1$  ( $c$  0.87,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ );  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.71 (dd,  $J=7.8, 1.2$  Hz, 1H), 7.52 (dd,  $J=7.2, 7.2$  Hz, 1H), 7.33 (td,  $J=7.8, 1.2$  Hz, 1H), 7.26~7.23 (m, 1H), 7.03~6.98 (m, 2H), 6.95~6.86 (m, 7H), 6.84~6.74 (m, 5H), 6.61 (dd,  $J=7.8, 1.8$  Hz, 1H), 4.64 (d,  $J=11.4$  Hz, 1H), 4.57 (d,  $J=11.2$  Hz, 1H), 4.41 (d,  $J=11.2$  Hz, 1H), 4.15 (d,  $J=11.4$  Hz, 1H). 表征数据与文献相同<sup>[6b]</sup>.

### 3.2.8 化合物( $S_{\text{a}}, S_{\text{p}}$ )-L1 的合成

在手套箱中, 将( $S_{\text{a}}, S_{\text{p}}$ )-8 (265 mg, 0.52 mmol, 1.0 equiv.)和无水乙醚(14 mL)依次加入到 100 mL 圆底烧瓶

中. 烧瓶用橡胶塞密封, 然后移出手套箱. 在 0  $^\circ\text{C}$  下将  $n\text{-BuLi}$  (2.5 mol/L in  $n\text{-hexane}$ , 0.26 mL, 1.25 equiv.)缓慢加入烧瓶中. 将混合物在 0  $^\circ\text{C}$  搅拌 1 h, 然后在 0  $^\circ\text{C}$  下将  $\text{PCy}_2\text{Cl}$  (242 mg, 2.0 equiv., 溶于 2 mL 乙醚中)缓慢加入烧瓶中. 将反应混合物在 0  $^\circ\text{C}$  下搅拌 1 h, 然后在 25  $^\circ\text{C}$  下搅拌 14 h. 用水淬灭反应, 二氯甲烷萃取水相三次. 合并有机相, 无水硫酸钠干燥并过滤. 除去溶剂后, 粗产物通过硅胶柱色谱法( $\text{PE}/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$ ,  $V/V/V=50/4/1\sim20/4/1$ )纯化, 所得到的固体用石油醚进一步重结晶得到 179 mg 白色固体产物( $S_{\text{a}}, S_{\text{p}}$ )-L1, 产率 55%.  $[\alpha]_{\text{D}}^{27} + 180.0$  ( $c$  0.2,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ );  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.61 (d,  $J=7.8$  Hz, 1H), 7.58~7.50 (m, 2H), 7.46 (dd,  $J=7.2, 7.2$  Hz, 1H), 7.17 (d,  $J=6.4$  Hz, 1H), 7.05~6.96 (m, 2H), 6.95~6.80 (m, 6H), 6.78~6.71 (m, 3H), 6.71~6.56 (m, 3H), 4.62 (d,  $J=11.2$  Hz, 1H), 4.55 (d,  $J=11.0$  Hz, 1H), 4.31 (s, 2H), 1.71~1.42 (m, 10H), 1.39~1.19 (m, 2H), 1.19~0.79 (m, 9H), 0.75~0.63 (m, 1H). 表征数据与文献相同<sup>[6b]</sup>.

( $S_{\text{a}}, S_{\text{p}}$ )-L1 经过  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化后, 对其膦氧化物通过 HPLC 测定  $ee$  值. HPLC 条件 [Chiralpak AD-H,  $V(n\text{-hexane})/V(i\text{-PrOH})=90/10$ , 流速 = 1.0 mL/min,  $\lambda=254$  nm]:  $t_{\text{R}}=5.93$  min (major), 7.89 min (minor).

### 3.2.9 化合物( $S_{\text{a}}, S_{\text{p}}$ )-L2 的合成

在手套箱中, 将( $S_{\text{a}}, S_{\text{p}}$ )-8 (110 mg, 0.22 mmol, 1.0 equiv.)和无水乙醚(6 mL)依次加入到 50 mL 圆底烧瓶中. 烧瓶用橡胶塞密封, 然后移出手套箱. 在 0  $^\circ\text{C}$  下将  $n\text{-BuLi}$  (2.5 mol/L in  $n\text{-hexane}$ , 0.11 mL, 1.25 equiv.)缓慢加入烧瓶中. 将混合物在 0  $^\circ\text{C}$  搅拌 1 h, 然后在 0  $^\circ\text{C}$  下将  $\text{PPh}_2\text{Cl}$  (97.1 mg, 2.0 equiv., 溶于 2 mL 乙醚中)缓慢加入烧瓶中. 将反应混合物在 0  $^\circ\text{C}$  下搅拌 1 h, 然后在 25  $^\circ\text{C}$  下搅拌 14 h. 用水淬灭反应, 二氯甲烷萃取水相三次. 合并有机相, 无水硫酸钠干燥并过滤. 除去溶剂后, 粗产物通过硅胶柱色谱法( $\text{PE}/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$ ,  $V/V/V=50/4/1\sim20/4/1$ )纯化, 所得到的固体用石油醚进一步重结晶得到 71 mg 白色固体产物( $S_{\text{a}}, S_{\text{p}}$ )-L2, 产率 52%.  $[\alpha]_{\text{D}}^{27} + 162.9$  ( $c$  0.7,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ );  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.56 (td,  $J=7.4, 1.4$  Hz, 1H), 7.41~7.32 (m, 3H), 7.29~7.24 (m, 2H), 7.18~7.05 (m, 7H), 6.99 (dd,  $J=7.1, 1.4$  Hz, 1H), 6.93~6.85 (m, 7H), 6.80~6.72 (m, 4H), 6.69 (td,  $J=7.4, 1.3$  Hz, 1H), 6.63~6.56 (m, 2H), 6.25 (dd,  $J=7.6, 1.3$  Hz, 1H), 4.62 (d,  $J=11.2$  Hz, 1H), 4.56 (d,  $J=11.2$  Hz, 1H), 4.49 (d,  $J=11.1$  Hz, 1H), 4.23 (d,  $J=11.0$  Hz, 1H). 表征数据与文献相同<sup>[6b]</sup>.

( $S_{\text{a}}, S_{\text{p}}$ )-L2 经过  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化后, 对其膦氧化物通过 HPLC 测定  $ee$  值. HPLC 条件 [Chiralpak OD-H,



$V(n\text{-hexane})/V(i\text{-PrOH})=90/10$ , 流速 = 1.0 mL/min,  $\lambda=230$  nm]:  $t_R=11.26$  min (minor), 21.21 min (major).

### 3.2.10 化合物( $S_P$ )-**L3**的合成

在手套箱中, 将( $S_P$ )-**6** (229 mg, 0.53 mmol, 1.0 equiv.)和无水四氢呋喃(27 mL)依次加入到 100 mL 圆底烧瓶中. 烧瓶用橡胶塞密封, 然后移出手套箱. 在  $-78$  °C 下将  $n\text{-BuLi}$  (2.5 mol/L in  $n\text{-hexane}$ , 0.27 mL, 1.25 equiv.)缓慢加入烧瓶中. 将混合物在  $-78$  °C 下搅拌 1 h, 然后在  $-78$  °C 下将  $\text{PCy}_2\text{Cl}$  (234 mg, 2.0 equiv., 溶于 1 mL 四氢呋喃中)缓慢加入烧瓶中. 将反应混合物在  $-78$  °C 下搅拌 1 h, 然后在 25 °C 下搅拌 14 h. 用水淬灭反应, 二氯甲烷萃取水相三次. 合并有机相, 无水硫酸钠干燥并过滤. 除去溶剂后, 粗产物通过硅胶柱色谱法(PE/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$ ,  $V/V/V=50/4/1$ )纯化, 所得到的固体用石油醚进一步重结晶得到 166 mg 白色固体产物( $S_P$ )-**L3**, 产率 57%.  $[\alpha]_D^{27}+74.5$  ( $c$  0.2,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ );  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.05 (d,  $J=7.3$  Hz, 1H), 6.96~6.86 (m, 7H), 6.85~6.78 (m, 6H), 6.71 (dd,  $J=7.3$ , 7.3 Hz, 1H), 5.74 (dd,  $J=11.2$ , 7.3 Hz, 1H), 4.67 (d,  $J=11.2$  Hz, 1H), 4.58~4.51 (m, 2H), 2.15~2.03 (m, 1H), 1.96~1.84 (m, 3H), 1.84~1.72 (m, 2H), 1.69~1.60 (m, 1H), 1.54~1.49 (m, 2H), 1.47~1.32 (m, 5H), 1.31~1.11 (m, 4H), 1.10~0.99 (m, 1H), 0.83~0.61 (m, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 150.3, 150.1, 143.9, 143.7, 143.55, 143.53, 143.4, 143.3, 130.3, 130.2, 129.3, 127.9, 127.6, 127.3, 127.0, 126.9, 126.8, 126.4, 125.54, 125.48, 125.37, 125.34, 125.2, 124.6, 54.1, 53.59, 53.56, 52.7, 50.0, 49.8, 34.6, 34.5, 31.31, 31.25, 30.8, 30.7, 30.6, 29.7, 29.6, 27.6, 27.5, 27.1, 27.05, 26.98, 26.6, 25.8;  $^{31}\text{P}$  NMR (243 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -14.6. HRMS calcd for  $\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{P}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  553.3019, found 553.3009.

( $S_P$ )-**L3** 经过  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化后, 对其膦氧化物通过 HPLC 测定  $ee$  值. HPLC 条件[Chiralpak OD-H,  $V(n\text{-hexane})/V(i\text{-PrOH})=95/5$ , 流速 = 1.0 mL/min,  $\lambda=230$  nm]:  $t_R=4.71$  min (minor), 8.37 min (major).

### 3.2.11 化合物( $S_P$ )-**L4**的合成

在手套箱中, 将( $S_P$ )-**6** (200 mg, 0.46 mmol, 1.0 equiv.)和无水四氢呋喃(24 mL)依次加入到 100 mL 圆底烧瓶中. 烧瓶用橡胶塞密封, 然后移出手套箱. 在  $-78$  °C 下将  $n\text{-BuLi}$  (2.5 mol/L in  $n\text{-hexane}$ , 0.23 mL, 1.25 equiv.)缓慢加入烧瓶中. 将混合物在  $-78$  °C 下搅拌 1 h, 然后在  $-78$  °C 下将  $\text{PPh}_2\text{Cl}$  (203 mg, 2.0 equiv., 溶于 2 mL 四氢呋喃中)缓慢加入烧瓶中. 将反应混合物在  $-78$  °C 下搅拌 1 h, 然后在 25 °C 下搅拌 14 h. 用水淬灭反应, 二氯甲烷萃取水相三次. 合并有机相, 无水

硫酸钠干燥并过滤. 除去溶剂后, 粗产物通过硅胶柱色谱法(PE/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$ ,  $V/V/V=50/4/1$ )纯化, 所得到的固体用石油醚进一步重结晶得到 130 mg 白色固体产物( $S_P$ )-**L4**, 产率 52%.  $[\alpha]_D^{27}+54.0$  ( $c$  0.1,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ );  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.40~7.35 (m, 3H), 7.32~7.28 (m, 2H), 7.25~7.22 (m, 1H), 7.22~7.17 (m, 2H), 7.17~7.13 (m, 2H), 6.99 (dd,  $J=7.0$ , 1.5 Hz, 1H), 6.93~6.88 (m, 5H), 6.83~6.77 (m, 5H), 6.74~6.70 (m, 2H), 6.42~6.38 (m, 1H), 6.40 (m, 1H), 5.35 (dd,  $J=11.1$ , 5.9 Hz, 1H), 4.66 (d,  $J=11.1$  Hz, 1H), 4.58~4.53 (m, 2H). 表征数据与文献相同<sup>[6a]</sup>.

( $S_P$ )-**L4** 经过  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化后, 对其膦氧化物通过 HPLC 测定  $ee$  值. HPLC 条件[Chiralpak OD-H,  $V(n\text{-hexane})/V(i\text{-PrOH})=95/5$ , 流速 = 1.0 mL/min,  $\lambda=254$  nm]:  $t_R=11.98$  min (minor), 23.23 min (major).

### 3.2.12 化合物 **11** 的合成

在手套箱中, 向 8 mL 反应瓶中加入  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{-Cl}]_2$  (3.4 mg, 0.0092 mmol)和( $S_a, S_P$ )-**L1** (13.9 mg, 0.022 mmol), 并将混合物溶解在干燥的乙二醇二甲醚(2.3 mL)中. 将溶液在 25 °C 下搅拌 15 min, 从而得到 8.0 mM 的  $\text{Pd}-(S_a, S_P)\text{-L1}$  催化剂储备液.

在手套箱中, 向另一个 8 mL 反应瓶中加入  $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{-Cl}]_2$ -( $S_a, S_P$ )-**L1** 的储备液(8.0 mmol/L, 0.50 mL, 0.020 equiv.). 随后依次加入 **9** (0.20 mmol, 1.0 equiv., 溶于 0.50 mL 乙二醇二甲醚中)、**10** (0.40 mmol, 2.0 equiv.)和 KOAc (39 mg, 0.40 mmol, 2.0 equiv.). 将反应瓶盖紧密封, 从手套箱中取出, 在 25 °C 下搅拌 16 h. 随后浓缩反应混合物并通过硅胶柱色谱法(PE/EA(乙酸乙酯)/2%  $\text{Et}_3\text{N}$ )纯化, 得到产物 **11**(所有外消旋产物均使用  $rac\text{-L1}$  按照相同条件制备).

( $R, E$ )- $N$ -(1,3-二苯基烯丙基)苯胺(**11a**): 黄色油状物, 55.9 mg, 产率 98%, 94%  $ee$ .  $[\alpha]_D^{27}-81.2$  ( $c$  0.58,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ );  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.36~7.31 (m, 2H), 7.30~7.24 (m, 4H), 7.22~7.16 (m, 3H), 7.15~7.12 (m, 1H), 7.08~7.00 (m, 2H), 6.65~6.58 (m, 1H), 6.58~6.49 (m, 3H), 6.30 (dd,  $J=15.8$ , 6.2 Hz, 1H), 4.99 (d,  $J=6.2$  Hz, 1H), 4.00 (s, 1H). HPLC [Chiralpak AD-H,  $V(n\text{-hexane})/V(i\text{-PrOH})=95/5$ , 流速 = 1.0 mL/min,  $\lambda=254$  nm]:  $t_R=9.25$  min (major), 11.44 min (minor). 表征数据与文献相同<sup>[14b]</sup>.

( $R, E$ )- $N$ -(1,3-二苯基烯丙基)-2-甲基苯胺(**11ab**): 淡黄色油状物, 58.1 mg, 产率 97%, 92%  $ee$ .  $[\alpha]_D^{28}-65.5$  ( $c$  1.2,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ );  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.38~7.35 (m, 2H), 7.32~7.26 (m, 4H), 7.24~7.19 (m, 3H), 7.17~7.12 (m, 1H), 7.01~6.98 (m, 1H), 6.95 (td,  $J=7.7$ , 1.6 Hz,

1H), 6.58 (td,  $J=7.4$ , 1.2 Hz, 1H), 6.56~6.47 (m, 2H), 6.35 (dd,  $J=15.8$ , 6.3 Hz, 1H), 5.06 (d,  $J=6.3$  Hz, 1H), 3.87 (s, 1H), 2.13 (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 145.1, 142.2, 136.6, 131.1, 130.9, 130.0, 128.8, 128.5, 127.7, 127.5, 127.1, 127.0, 126.5, 122.1, 117.3, 111.3, 60.5, 17.7. HRMS calcd for  $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{NNa}$   $[\text{M} + \text{Na}]^+$  322.1566, found 322.1567. HPLC [Chiralpak OD-H,  $V(n\text{-hexane})/V(i\text{-PrOH})=99/1$ , 流速=1.0 mL/min,  $\lambda=254$  nm]:  $t_{\text{R}}=18.17$  min (minor), 24.36 min (major).

(*R,E*)-*N*-(1,3-二苯基烯丙基)-2-异丙基苯胺(**11ac**): 淡黄色油状物, 63.5 mg, 产率 97%, 92% *ee*.  $[\alpha]_{\text{D}}^{28} -53.4$  ( $c$  1.1,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ );  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.39~7.33 (m, 2H), 7.31~7.24 (m, 4H), 7.24~7.18 (m, 3H), 7.17~7.11 (m, 1H), 7.08 (dd,  $J=7.6$ , 1.6 Hz, 1H), 6.93 (td,  $J=7.7$ , 1.6 Hz, 1H), 6.66 (td,  $J=7.5$ , 1.2 Hz, 1H), 6.57~6.48 (m, 2H), 6.35 (dd,  $J=15.8$ , 6.2 Hz, 1H), 5.05 (d,  $J=6.2$  Hz, 1H), 4.05 (s, 1H), 2.85 (h,  $J=6.8$  Hz, 1H), 1.21 (dd,  $J=10.7$ , 6.8 Hz, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 143.8, 142.3, 136.7, 132.2, 131.2, 131.0, 128.8, 128.5, 127.7, 127.4, 127.1, 126.6, 126.5, 124.8, 117.7, 112.0, 60.7, 27.4, 22.4, 22.3. HRMS calcd for  $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{NNa}$   $[\text{M} + \text{Na}]^+$  350.1879, found 350.1880. HPLC [Chiralpak OD-H,  $V(n\text{-hexane})/V(i\text{-PrOH})=99/1$ , 流速=1.0 mL/min,  $\lambda=254$  nm]:  $t_{\text{R}}=7.13$  min (major), 7.81 min (minor).

(*R,E*)-*N*-(1,3-二苯基烯丙基)-3-甲氧基苯胺(**11ad**): 淡黄色油状物, 55.6 mg, 产率 88%, 89% *ee*.  $[\alpha]_{\text{D}}^{28} -47.0$  ( $c$  1.5,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ );  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.38~7.32 (m, 2H), 7.31~7.25 (m, 4H), 7.25~7.18 (m, 3H), 7.18~7.12 (m, 1H), 6.97 (t,  $J=8.1$  Hz, 1H), 6.54 (dd,  $J=15.9$ , 1.4 Hz, 1H), 6.31 (dd,  $J=15.8$ , 6.2 Hz, 1H), 6.23~6.15 (m, 2H), 6.14~6.10 (m, 1H), 5.00 (d,  $J=6.2$  Hz, 1H), 4.06 (s, 1H), 3.64 (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 160.7, 148.6, 142.0, 136.6, 131.1, 130.7, 129.9, 128.8, 128.5, 127.7, 127.5, 127.2, 126.5, 106.7, 102.9, 99.7, 60.7, 55.0. HRMS calcd for  $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{ONNa}$   $[\text{M} + \text{Na}]^+$  338.1515, found 338.1518. HPLC [Chiralpak AD-H,  $V(n\text{-hexane})/V(i\text{-PrOH})=95/5$ , 流速=1.0 mL/min,  $\lambda=254$  nm]:  $t_{\text{R}}=18.26$  min (minor), 20.56 min (major).

(*R,E*)-*N*-(4-((1,3-二苯基烯丙基)氨基)苯基)乙酰胺(**11ae**): 淡黄色油状物, 66.7 mg, 产率 97%, 78% *ee*.  $[\alpha]_{\text{D}}^{30} -24.0$  ( $c$  2.3,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ );  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.37~7.32 (m, 2H), 7.31~7.25 (m, 4H), 7.24~7.19 (m, 3H), 7.17~7.10 (m, 3H), 7.03 (s, 1H), 6.57~6.47 (m, 3H), 6.30 (dd,  $J=15.8$ , 6.1 Hz, 1H), 4.97 (d,  $J=6.2$  Hz,

1H), 4.01 (s, 1H), 2.02 (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 168.1, 144.4, 141.9, 136.6, 131.1, 130.6, 128.8, 128.5, 128.4, 127.7, 127.5, 127.2, 126.5, 122.2, 113.8, 60.8, 24.2. HRMS calcd for  $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{ON}_2\text{Na}$   $[\text{M} + \text{Na}]^+$  365.1624, found 365.1625. HPLC [Chiralpak AD-H,  $V(n\text{-hexane})/V(i\text{-PrOH})=80/20$ , 流速=1.0 mL/min,  $\lambda=254$  nm]:  $t_{\text{R}}=24.25$  min (major), 29.61 min (minor).

(*R,E*)-*N*-(1,3-二苯基烯丙基)-4-乙基苯胺(**11af**): 黄色油状物, 55.1 mg, 产率 88%, 94% *ee*.  $[\alpha]_{\text{D}}^{29} -82.4$  ( $c$  1.1,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ );  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.37~7.10 (m, 12H), 6.57~6.46 (m, 4H), 6.31 (dd,  $J=15.8$ , 6.1 Hz, 1H), 5.43 (dd,  $J=17.6$ , 1.1 Hz, 1H), 5.02 (dd,  $J=6.2$ , 1.3 Hz, 1H), 4.92 (dd,  $J=10.9$ , 1.1 Hz, 1H), 4.11 (s, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 146.9, 141.8, 136.6, 136.5, 131.2, 130.4, 128.8, 128.6, 127.7, 127.6, 127.5, 127.22, 127.19, 126.5, 113.5, 109.6, 60.5. HRMS calcd for  $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{NNa}$   $[\text{M} + \text{Na}]^+$  334.1566, found 334.1564. HPLC [Chiralpak AD-H,  $V(n\text{-hexane})/V(i\text{-PrOH})=95/5$ , 流速=1.0 mL/min,  $\lambda=254$  nm]:  $t_{\text{R}}=13.22$  min (major), 16.97 min (minor).

(*R,E*)-*N*-(1,3-二苯基烯丙基)-[1,1'-联苯]-4-胺(**11ag**): 无色油状物, 61.7 mg, 产率 85%, 82% *ee*.  $[\alpha]_{\text{D}}^{28} -71.1$  ( $c$  1.5,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ );  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.46~7.40 (m, 2H), 7.39~7.36 (m, 2H), 7.35~7.25 (m, 8H), 7.25~7.19 (m, 3H), 7.18~7.12 (m, 2H), 6.65~6.61 (m, 2H), 6.57 (dd,  $J=15.9$ , 1.3 Hz, 1H), 6.33 (dd,  $J=15.9$ , 6.2 Hz, 1H), 5.05 (t,  $J=5.3$  Hz, 1H), 4.13 (d,  $J=4.8$  Hz, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 146.6, 141.9, 141.2, 136.6, 131.2, 130.6, 130.5, 128.9, 128.60, 128.56, 127.8, 127.7, 127.6, 127.2, 126.5, 126.3, 126.1, 113.8, 60.7. HRMS calcd for  $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{NNa}$   $[\text{M} + \text{Na}]^+$  384.1723, found 384.1721. HPLC [Chiralpak AD-H,  $V(n\text{-hexane})/V(i\text{-PrOH})=95/5$ , 流速=1.0 mL/min,  $\lambda=254$  nm]:  $t_{\text{R}}=19.21$  min (major), 24.82 min (minor).

(*R,E*)-*N*-(1,3-二苯基烯丙基)-4-氟苯胺(**11ah**): 无色油状物, 56.7 mg, 产率 93%, 94% *ee*.  $[\alpha]_{\text{D}}^{28} -46.4$  ( $c$  0.73,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ );  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.37~7.30 (m, 2H), 7.30~7.24 (m, 4H), 7.23~7.17 (m, 3H), 7.16~7.12 (m, 1H), 6.75 (t,  $J=8.6$  Hz, 2H), 6.52 (d,  $J=15.8$  Hz, 1H), 6.47 (dd,  $J=8.8$ , 4.4 Hz, 2H), 6.29 (dd,  $J=15.8$ , 6.3 Hz, 1H), 4.92 (d,  $J=6.3$  Hz, 1H), 3.92 (s, 1H). HPLC [Chiralpak AD-H,  $V(n\text{-hexane})/V(i\text{-PrOH})=90/10$ , 流速=1.0 mL/min,  $\lambda=254$  nm]:  $t_{\text{R}}=8.63$  min (major), 10.25 min (minor). 表征数据与文献相同<sup>[21]</sup>.

(*R,E*)-*N*-(1,3-二苯基烯丙基)-4-(三氟甲基)苯胺

(**11ai**): 淡黄色油状物, 60.3 mg, 产率 85%, 94% *ee*.  $[\alpha]_{\text{D}}^{28} -47.4$  (*c* 1.3,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ );  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.39~7.27 (m, 8H), 7.26~7.20 (m, 3H), 7.19~7.14 (m, 1H), 6.60~6.48 (m, 3H), 6.30 (dd,  $J=15.8, 6.1$  Hz, 1H), 5.05 (t,  $J=5.6$  Hz, 1H), 4.36 (d,  $J=5.1$  Hz, 1H). HPLC [Chiralpak AD-H,  $V(n\text{-hexane})/V(i\text{-PrOH})=95/5$ , 流速=1.0 mL/min,  $\lambda=254$  nm]:  $t_{\text{R}}=11.34$  min (major), 13.97 min (minor). 表征数据与文献相同<sup>[22]</sup>.

(*R,E*)-*N*-(1,3-二苯基烯丙基)-4-(三氟甲氧基)苯胺(**11aj**): 淡黄色油状物, 67.4 mg, 产率 91%, 94% *ee*.  $[\alpha]_{\text{D}}^{29} -34.4$  (*c* 1.5,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ );  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.37~7.26 (m, 6H), 7.26~7.19 (m, 3H), 7.18~7.13 (m, 1H), 6.96~6.86 (m, 2H), 6.60~6.45 (m, 3H), 6.29 (dd,  $J=15.9, 6.2$  Hz, 1H), 4.96 (dd,  $J=6.2, 1.3$  Hz, 1H), 4.10 (s, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 145.9, 141.6, 140.7, 140.6, 136.4, 131.4, 130.2, 128.9, 128.6, 127.8, 127.7, 127.2, 126.5, 123.2, 122.3, 121.5, 119.8, 118.1, 113.8, 60.9;  $^{19}\text{F}$  NMR (377 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -58.4. HRMS calcd for  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{ONF}_3\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  392.1233, found 392.1225. HPLC [Chiralpak AD-H,  $V(n\text{-hexane})/V(i\text{-PrOH})=95/5$ , 流速=1.0 mL/min,  $\lambda=254$  nm]:  $t_{\text{R}}=9.30$  min (major), 12.52 min (minor).

(*R,E*)-3-((1,3-二苯基烯丙基)氨基)苯甲腈(**11ak**): 黄色油状物, 61.1 mg, 产率 98%, 94% *ee*.  $[\alpha]_{\text{D}}^{31} -45.5$  (*c* 1.1,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ );  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.43~7.33 (m, 6H), 7.33~7.27 (m, 3H), 7.26~7.21 (m, 1H), 7.20~7.15 (m, 1H), 6.95 (d,  $J=7.5$  Hz, 1H), 6.85~6.77 (m, 2H), 6.60 (dd,  $J=15.9, 1.3$  Hz, 1H), 6.35 (dd,  $J=15.9, 6.1$  Hz, 1H), 5.10~5.02 (m, 1H), 4.35 (d,  $J=5.0$  Hz, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 147.3, 140.9, 136.2, 131.7, 129.8, 129.4, 129.0, 128.6, 127.9, 127.1, 126.5, 121.1, 119.4, 117.8, 115.9, 112.8, 60.3. HRMS calcd for  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  333.1362, found 333.1353. HPLC [Chiralpak AD-H,  $V(n\text{-hexane})/V(i\text{-PrOH})=85/15$ , 流速=1.0 mL/min,  $\lambda=254$  nm]:  $t_{\text{R}}=14.63$  min (major), 20.61 min (minor).

(*R,E*)-3-氯-*N*-(1,3-二苯基烯丙基)苯胺(**11al**): 淡黄色油状物, 60.2 mg, 产率 94%, 95% *ee*.  $[\alpha]_{\text{D}}^{28} -64.1$  (*c* 0.78,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ );  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.35~7.31 (m, 2H), 7.30~7.25 (m, 4H), 7.25~7.18 (m, 3H), 7.17~7.13 (m, 1H), 6.95 (t,  $J=8.0$  Hz, 1H), 6.58 (ddd,  $J=7.9, 2.0, 0.9$  Hz, 1H), 6.56~6.50 (m, 2H), 6.41 (ddd,  $J=8.2, 2.3, 0.9$  Hz, 1H), 6.28 (dd,  $J=15.8, 6.1$  Hz, 1H), 4.98 (d,  $J=6.1$  Hz, 1H), 4.10 (s, 1H). HPLC [Chiralpak OD-H,  $V(n\text{-hexane})/V(i\text{-PrOH})=90/10$ , 流速=1.0 mL/min,  $\lambda=$

254 nm]:  $t_{\text{R}}=13.79$  min (minor), 23.04 min (major). 表征数据与文献相同<sup>[14h]</sup>.

(*R,E*)-*N*-(1,3-二苯基烯丙基)吡啶-3-胺(**11am**): 黄色油状物, 43.3 mg, 产率 76%, 93% *ee*.  $[\alpha]_{\text{D}}^{28} -48.1$  (*c* 0.81,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ );  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.01 (d,  $J=2.9$  Hz, 1H), 7.88 (dd,  $J=4.7, 1.4$  Hz, 1H), 7.37~7.33 (m, 2H), 7.32~7.25 (m, 4H), 7.25~7.19 (m, 3H), 7.19~7.14 (m, 1H), 6.95 (dd,  $J=8.3, 4.7$  Hz, 1H), 6.79 (ddd,  $J=8.3, 2.9, 1.4$  Hz, 1H), 6.54 (dd,  $J=15.8, 1.3$  Hz, 1H), 6.30 (dd,  $J=15.9, 6.2$  Hz, 1H), 5.02~4.98 (m, 1H), 4.13 (d,  $J=4.9$  Hz, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 143.1, 141.2, 139.1, 136.9, 136.3, 131.5, 129.8, 129.0, 128.6, 127.9, 127.8, 127.1, 126.5, 123.6, 119.3, 60.3. HRMS calcd for  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  309.1362, found 309.1362. HPLC [Chiralpak AD-H,  $V(n\text{-hexane})/V(i\text{-PrOH})=90/10$ , 流速=1.0 mL/min,  $\lambda=254$  nm]:  $t_{\text{R}}=20.80$  min (minor), 26.11 min (major).

(*R,E*)-*N*-(1,3-二苯基烯丙基)二苯并[*b,d*]呋喃-1-胺(**11an**): 淡黄色油状物, 73.0 mg, 产率 97%, 93% *ee*.  $[\alpha]_{\text{D}}^{31} -6.9$  (*c* 1.4,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ );  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.78 (dd,  $J=7.6, 1.3$  Hz, 1H), 7.59~7.49 (m, 3H), 7.44~7.36 (m, 5H), 7.34~7.27 (m, 4H), 7.25~7.19 (m, 2H), 6.98 (d,  $J=8.1$  Hz, 1H), 6.71 (dd,  $J=15.8, 1.3$  Hz, 1H), 6.55~6.47 (m, 2H), 5.34 (d,  $J=6.2$  Hz, 1H), 4.81 (s, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 157.1, 155.3, 143.4, 141.7, 136.5, 131.6, 130.4, 129.0, 128.6, 128.4, 127.8, 127.7, 127.1, 126.6, 125.5, 123.9, 122.5, 120.3, 111.4, 110.7, 105.7, 101.4, 60.6. HRMS calcd for  $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{ONNa}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 398.1515, found 398.1509. HPLC [Chiralpak AD-H,  $V(n\text{-hexane})/V(i\text{-PrOH})=97/3$ , 流速=1.0 mL/min,  $\lambda=254$  nm]:  $t_{\text{R}}=7.37$  min (minor), 8.39 min (major).

(*R,E*)-*N*-(1,3-二苯基烯丙基)萘-1-胺(**11ao**): 黄色油状物, 66.5 mg, 产率 99%, 94% *ee*.  $[\alpha]_{\text{D}}^{30} -48.7$  (*c* 2.2,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ );  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.86~7.79 (m, 1H), 7.76~7.69 (m, 1H), 7.46~7.40 (m, 2H), 7.40~7.34 (m, 2H), 7.34~7.27 (m, 4H), 7.26~7.19 (m, 3H), 7.18~7.12 (m, 3H), 6.61 (dd,  $J=15.9, 1.2$  Hz, 1H), 6.51 (dd,  $J=6.1, 2.5$  Hz, 1H), 6.43 (dd,  $J=15.8, 6.2$  Hz, 1H), 5.19 (d,  $J=6.2$  Hz, 1H), 4.72 (s, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 142.1, 141.9, 136.6, 134.2, 131.4, 130.6, 128.9, 128.7, 128.6, 127.7, 127.6, 127.2, 126.6, 126.5, 125.7, 124.8, 123.5, 119.9, 117.7, 106.3, 60.8. HRMS calcd for  $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{NNa}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  358.1566, found 358.1566. HPLC [Chiralpak AD-H,  $V(n\text{-hexane})/V(i\text{-PrOH})=95/5$ , 流速=1.0 mL/min,  $\lambda=254$  nm]:  $t_{\text{R}}=8.05$  min (major), 9.75 min

(minor).

(*R,E*)-*N*-(1,3-二苯基烯丙基)葱-1-胺(**11ap**): 黄绿色油状物, 70.6 mg, 产率 92%, 88% *ee*.  $[\alpha]_{\text{D}}^{30} -26.9$  (*c* 1.2, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 8.43 (s, 1H), 8.35 (s, 1H), 8.06~7.91 (m, 2H), 7.56~7.52 (m, 2H), 7.46~7.35 (m, 7H), 7.33~7.27 (m, 3H), 7.26~7.20 (m, 2H), 6.70 (d, *J*=15.6 Hz, 1H), 6.59~6.46 (m, 2H), 5.33 (d, *J*=6.3 Hz, 1H), 4.99 (s, 1H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 141.8, 141.7, 136.6, 132.5, 131.53, 131.52, 130.9, 130.5, 128.9, 128.6, 128.4, 127.8, 127.7, 127.3, 126.7, 126.6, 126.1, 125.5, 125.1, 123.7, 118.5, 117.9, 104.3, 60.9. HRMS calcd for C<sub>29</sub>H<sub>23</sub>NNa [M+Na]<sup>+</sup> 408.1723, found 408.1733. HPLC [Chiralpak AD-H, *V*(*n*-hexane)/*V*(*i*-PrOH)=95/5, 流速=1.0 mL/min,  $\lambda$ =254 nm): *t*<sub>R</sub>=11.91 min (minor), 16.26 min (major).

(*R,E*)-*N*-(1,3-二对甲苯基烯丙基)苯胺(**11ba**): 淡黄色油状物, 55.4 mg, 产率 88%, 86% *ee*.  $[\alpha]_{\text{D}}^{29} -27.2$  (*c* 0.94, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.33~7.29 (m, 2H), 7.26~7.23 (m, 2H), 7.17~7.08 (m, 6H), 6.70~6.66 (m, 1H), 6.63~6.60 (m, 2H), 6.57 (dd, *J*=15.8, 1.3 Hz, 1H), 6.32 (dd, *J*=15.8, 6.2 Hz, 1H), 5.02 (dd, *J*=6.2, 1.3 Hz, 1H), 4.07 (s, 1H), 2.33 (s, 3H), 2.31 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 147.3, 139.2, 137.4, 137.1, 133.9, 130.7, 129.9, 129.4, 129.2, 129.1, 127.1, 126.4, 117.5, 113.6, 60.4, 21.2, 21.1. HRMS calcd for C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>N [M-H]<sup>+</sup> 312.1747, found 312.1746. HPLC [Chiralpak AD-H, *V*(*n*-hexane)/*V*(*i*-PrOH) = 95/5, 流速 = 1.0 mL/min,  $\lambda$ =254 nm]: *t*<sub>R</sub>=11.11 min (major), 13.75 min (minor).

(*R,E*)-*N*-(1,3-二间甲苯基烯丙基)苯胺(**11ca**): 淡黄色油状物, 57.4 mg, 产率 92%, 84% *ee*.  $[\alpha]_{\text{D}}^{30} -29.5$  (*c* 1.3, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.26~7.21 (m, 3H), 7.20~7.16 (m, 3H), 7.15~7.12 (m, 2H), 7.09 (d, *J*=7.1 Hz, 1H), 7.04 (d, *J*=7.1 Hz, 1H), 6.70 (dd, *J*=7.4, 7.4 Hz, 1H), 6.66~6.54 (m, 3H), 6.37 (dd, *J*=15.8, 6.2 Hz, 1H), 5.02 (dd, *J*=6.1, 1.4 Hz, 1H), 4.09 (s, 1H), 2.35 (s, 3H), 2.31 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 147.4, 142.1, 138.5, 138.1, 136.6, 130.9, 130.6, 129.1, 128.7, 128.43, 128.39, 128.3, 127.9, 127.2, 124.3, 123.7, 117.6, 113.6, 60.7, 21.5, 21.3. HRMS calcd for C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>N [M-H]<sup>+</sup> 312.1747, found 312.1746. HPLC [Chiralpak OD-H, *V*(*n*-hexane)/*V*(*i*-PrOH) = 90/10, 流速 = 1.0 mL/min,  $\lambda$ =254 nm]: *t*<sub>R</sub>=9.55 min (minor), 11.49 min (major).

(*R,E*)-*N*-(1,3-双(3-甲氧基苯基)烯丙基)苯胺(**11da**):

无色油状物, 48.9 mg, 产率 71%, 91% *ee*.  $[\alpha]_{\text{D}}^{29} -36.4$  (*c* 0.75, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.27 (dd, *J*=7.9, 7.9 Hz, 1H), 7.20 (dd, *J*=7.9, 7.9 Hz, 1H), 7.16~7.12 (m, 2H), 7.02 (d, *J*=7.6 Hz, 1H), 6.99~6.97 (m, 1H), 6.95 (d, *J*=7.6 Hz, 1H), 6.90~6.88 (m, 1H), 6.82 (dd, *J*=8.2, 2.6 Hz, 1H), 6.78 (dd, *J*=8.2, 2.6 Hz, 1H), 6.70 (t, *J*=7.3 Hz, 1H), 6.65~6.61 (m, 2H), 6.59 (dd, *J*=15.9, 1.3 Hz, 1H), 6.37 (dd, *J*=15.8, 6.2 Hz, 1H), 5.04 (d, *J*=6.2 Hz, 1H), 4.11 (s, 1H), 3.79 (d, *J*=3.0 Hz, 6H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 160.0, 159.8, 147.2, 143.8, 138.1, 131.0, 130.9, 129.8, 129.5, 129.1, 119.5, 119.2, 117.7, 113.6, 113.5, 112.9, 112.8, 111.7, 60.7, 55.21, 55.20. HRMS calcd for C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>NO<sub>2</sub> [M-H]<sup>+</sup> 344.1645, found 344.1646. HPLC [Chiralpak IC-H, *V*(*n*-hexane)/*V*(*i*-PrOH)=99/1, 流速=1.0 mL/min,  $\lambda$ =254 nm]: *t*<sub>R</sub>=18.73 min (major), 22.26 min (minor).

(*R,E*)-*N*-(1,3-双(4-氟苯基)烯丙基)苯胺(**11ea**): 无色油状物, 57.2 mg, 产率 89%, 83% *ee*.  $[\alpha]_{\text{D}}^{29} -34.7$  (*c* 1.8, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.38 (dd, *J*=8.4, 5.4 Hz, 2H), 7.31 (dd, *J*=8.5, 5.4 Hz, 2H), 7.14 (dd, *J*=7.7, 7.7 Hz, 2H), 7.07~7.01 (m, 2H), 6.98 (t, *J*=8.4 Hz, 2H), 6.71 (dd, *J*=7.3, 7.3 Hz, 1H), 6.60 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 6.54 (d, *J*=15.8 Hz, 1H), 6.27 (dd, *J*=15.8, 6.2 Hz, 1H), 5.05 (d, *J*=6.2 Hz, 1H), 4.06 (s, 1H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 163.2, 162.9, 161.6, 161.3, 146.9, 137.7, 137.6, 132.62, 132.60, 130.2, 130.21, 130.19, 130.16, 129.18, 128.8, 128.7, 128.1, 128.0, 117.9, 115.7, 115.59, 115.55, 115.4, 113.6, 59.9; <sup>19</sup>F NMR (565 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : -114.0, -115.0. HRMS calcd for C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>F<sub>2</sub>N [M-H]<sup>+</sup> 320.1245, found 320.1244. HPLC [Chiralpak AD-H, *V*(*n*-hexane)/*V*(*i*-PrOH)=95/5, 流速 = 1.0 mL/min,  $\lambda$ =254 nm]: *t*<sub>R</sub>=13.31 min (major), 19.30 min (minor).

(*R,E*)-*N*-(1,3-双(4-氯苯基)烯丙基)苯胺(**11fa**): 无色油状物, 62.8 mg, 产率 89%, 93% *ee*.  $[\alpha]_{\text{D}}^{30} -41.6$  (*c* 1.2, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.37~7.31 (m, 4H), 7.29~7.22 (m, 4H), 7.16~7.12 (m, 2H), 6.72 (dd, *J*=7.3, 7.3 Hz, 1H), 6.61~6.56 (m, 2H), 6.53 (dd, *J*=15.8, 1.4 Hz, 1H), 6.32 (dd, *J*=15.8, 6.3 Hz, 1H), 5.06~5.02 (m, 1H), 4.07 (br, 1H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 146.8, 140.3, 134.9, 133.5, 133.3, 130.8, 130.4, 129.2, 129.0, 128.7, 128.5, 127.7, 118.1, 113.6, 60.0. HRMS calcd for C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>N [M-H]<sup>+</sup> 352.0654, found 352.0652. HPLC [Chiralpak AD-H, *V*(*n*-hexane)/*V*(*i*-PrOH)=95/5, 流速=1.0 mL/min,  $\lambda$ =254 nm]: *t*<sub>R</sub>=16.29 min (major), 23.86 min (minor).



(*R,E*)-*N*-(1,3-二(萘-1-基)烯丙基)苯胺(**11ga**): 无色油状物, 66.4 mg, 产率 86%, 97% *ee*.  $[\alpha]_{\text{D}}^{30} -25.2$  (*c* 2.5, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 8.21~8.17 (m, 1H), 7.93~7.90 (m, 1H), 7.87 (d, *J*=8.3 Hz, 1H), 7.85~7.79 (m, 2H), 7.76~7.72 (m, 2H), 7.60 (d, *J*=7.2 Hz, 1H), 7.55~7.49 (m, 2H), 7.49~7.45 (m, 2H), 7.45~7.42 (m, 2H), 7.42~7.39 (m, 1H), 7.20~7.16 (m, 2H), 6.79~6.69 (m, 3H), 6.57 (dd, *J*=15.7, 5.2 Hz, 1H), 5.93 (d, *J*=5.2 Hz, 1H), 4.28 (s, 1H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 147.3, 137.0, 134.7, 134.2, 133.5, 132.9, 131.25, 131.17, 129.5, 129.3, 129.0, 128.5, 128.4, 128.0, 126.5, 126.0, 125.77, 125.75, 125.6, 125.5, 125.0, 123.9, 123.8, 123.5, 117.7, 113.4, 56.7. HRMS calcd for C<sub>29</sub>H<sub>22</sub>N [M-H]<sup>+</sup> 384.1747, found 384.1743. HPLC [Chiralpak AD-H, *V*(*n*-hexane)/*V*(*i*-PrOH)=95/5, 流速=1.0 mL/min,  $\lambda$ =254 nm]: *t*<sub>R</sub>=8.30 min (major), 11.96 min (minor).

(*R,E*)-*N*-(1,3-二(噻吩-3-基)烯丙基)苯胺(**11ha**): 淡黄色油状物, 55.7 mg, 产率 94%, 88% *ee*.  $[\alpha]_{\text{D}}^{30} -26.8$  (*c* 1.3, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.31 (dd, *J*=5.0, 3.0 Hz, 1H), 7.27~7.22 (m, 2H), 7.20 (dd, *J*=5.1, 1.3 Hz, 1H), 7.18~7.14 (m, 2H), 7.13~7.12 (m, 1H), 7.10 (dd, *J*=5.0, 1.3 Hz, 1H), 6.71 (dd, *J*=7.4, 7.4 Hz, 1H), 6.67~6.59 (m, 3H), 6.25 (dd, *J*=15.8, 6.1 Hz, 1H), 5.15 (d, *J*=6.1 Hz, 1H), 4.04 (s, 1H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 147.1, 143.3, 139.2, 130.0, 129.2, 126.8, 126.3, 126.1, 125.3, 125.0, 122.4, 121.8, 117.8, 113.5, 56.1. HRMS calcd for C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>NS<sub>2</sub> [M-H]<sup>+</sup> 296.0562, found 296.0562. HPLC [Chiralpak AD-H, *V*(*n*-hexane)/*V*(*i*-PrOH)=95/5, 流速=1.0 mL/min,  $\lambda$ =254 nm]: *t*<sub>R</sub>=17.02 min (major), 21.82 min (minor).

**辅助材料(Supporting Information)** 化合物 **3~5**、**L3**、**11aa~11ha** 的 NMR 谱图, 以及化合物 **4**、**L1~L4** 的氧化物, **11aa~11ha** 的 HPLC 谱图。这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载。

## References

- (a) Becker, H. D. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 145.  
(b) Bouas-Laurent, H.; Castellan, A.; Desvergne, J. P.; Lapouyade, R. *Chem. Soc. Rev.* **2000**, 29, 43.  
(c) Bouas-Laurent, H.; Castellan, A.; Desvergne, J. P.; Lapouyade, R. *Chem. Soc. Rev.* **2001**, 30, 248.  
(d) Liu, W.; Guo, L.; Fan, Y.; Huang, Z.; Cong, H. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, 37, 543 (in Chinese).  
(刘伟刚, 郭利峰, 范洋洋, 黄泽傲, 丛欢, 有机化学, **2017**, 37, 543.)
- (a) Schäfer, C.; Mattay, J. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2004**, 3, 331.  
(b) Zhao, P.; Fang, C.-F.; Xia, C.-J.; Wang, Y.-M.; Liu, D.-S.; Xie, S.-J. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 93, 013113.  
(c) Castellano, M.; Ferrando-Soria, J.; Pardo, E.; Julve, M.; Lloret, F.; Mathonière, C.; Pasán, J.; Ruiz-Perez, C.; Cañadillas-Delgado, L.; Ruiz-García, R.; Cano, J. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 11035.  
(d) Bringmann, S.; Brodbeck, R.; Hartmann, R.; Schäfer, C.; Mattay, J. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, 9, 7491.  
(e) Carvalho, C. P.; Dominguez, Z.; Silva, J. P. D.; Pischel, U. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 2698.  
(f) Tron, A.; Jacquot de Rouville, H.-P.; Ducrot, A.; Tucker, J. H. R.; Baroncini, M.; Credi, A.; McClenaghan, N. D. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 2810.  
(g) Huang, X.-D.; Xu, Y.; Fan, K.; Bao, S.-S.; Kurmoo, M.; Zheng, L.-M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, 57, 8577.
- (a) Chakraborty, S.; Nguyen, H. P. Q.; Usaba, J.; Choi, J. Y.; Sun, Z.; Raju, C.; Sigelmann, G.; Qiu, Q.; Cho, S.; Tenney, S. M.; Shulenberger, K. E.; Schmidt-Rohr, K.; Park, J.; Han, G. G. D. *Chem* **2024**, 10, 3309.  
(b) Baggi, N.; Muhammad, L. M.; Liasi, Z.; Elholm, J. L.; Baronas, P.; Molins, E.; Mikkelsen, K. V.; Moth-Poulsen, K. *J. Mater. Chem. A*, **2024**, 12, 26457.
- (a) Xie, H.; He, M.-J.; Deng, X.-Y.; Du, L.; Fan, C.-J.; Yang, K.-K.; Wang, Y.-Z. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8, 9431.  
(b) Wang, Z.; Guo, L.; Xiao, H.; Cong, H.; Wang, S. *Mater. Horiz.* **2020**, 7, 282.  
(c) Liu, J.-C.; Zou, Q.; Huang, X.-D.; Bao, S.-S.; Zheng, L.-M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, 1565.  
(d) Diao, Z.-J.; Wu, G.-Z.; Zhang, T.-J.; Qi, H.-O.; Li, J.-J.; Lu, M.; Liu, G.-L.; Liu, X.-Q.; Sun, L.-B. *J. Mater. Chem. A* **2023**, 11, 16293.
- (a) Huang, Z.-A.; Chen, C.; Yang, X.-D.; Fan, X.-B.; Zhou, W.; Tung, C.-H.; Wu, L.-Z.; Cong, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 11144.  
(b) Guo, L.; Yang, X.; Cong, H. *Chin. J. Chem.* **2018**, 36, 1135.  
(c) Xu, W.; Yang, X.-D.; Fan, X.-B.; Wang, X.; Tung, C.-H.; Wu, L.-Z.; Cong, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, 58, 3943.  
(d) Zheng, X.; Lei, S.-N.; Gao, Z.; Dong, X.; Xiao, H.; Liu, W.; Tung, C.-H.; Wu, L.-Z.; Wang, P.; Cong, H. *Chem. Sci.* **2023**, 14, 3523.  
(e) Zhan, L.; Xiao, H.; Gao, J.-N.; Cong, H. *Org. Chem. Front.* **2023**, 10, 5395.
- (a) Wang, X.; Liu, W.-G.; Tung, C.-H.; Wu, L.-Z.; Cong, H. *Org. Lett.* **2019**, 21, 8158.  
(b) Wang, X.; Liu, W.-G.; Liu, L.-T.; Yang, X.-D.; Niu, S.; Tung, C.-H.; Wu, L.-Z.; Cong, H. *Org. Lett.* **2021**, 23, 5485.
- (a) Yang, C.; Inoue, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 4123.  
(b) Ji, J.; Wei, X.; Wu, W.; Yang, C. *Acc. Chem. Res.* **2023**, 56, 1896.
- Yao, Q.; Li, L.; Huang, X.; Li, H.; Fang, Y.; X, J.; Fan, J.; Chen, L.; Wang, J.; Peng, X. *Anal. Chem.* **2019**, 91, 15777.
- (a) Xu, Z.-X.; Zhang, C.; Zheng, Q.-Y.; Chen, C.-F.; Huang, Z.-T. *Org. Lett.* **2007**, 9, 4447.  
(b) Xu, Z.-X.; Zhang, C.; Huang, Z.-T.; Chen, C.-F. *Chin. Sci. Bull.* **2010**, 55, 2859.
- Leas, D. A.; Dong, Y.; Vennerstrom, J. L.; Stack, D. E. *Org. Lett.* **2017**, 19, 2518.
- (a) Johansen, M.; Jørgensen, K. A. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 1689.  
(b) Muzart, J. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 19, 3077.  
(c) Skucas, E.; Ngai, M.-Y.; Komanduri, V.; Krische, M. J. *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, 1394.  
(d) Nag, S.; Batra, S. *Tetrahedron* **2011**, 67, 8959.  
(e) Skoda, E. M.; Davis, G. C.; Wipf, P. *Org. Process Res. Dev.* **2012**, 16, 26.  
(f) Butt, N. A.; Zhang, W. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 7929.
- (a) Grange, R. L.; Clizbe, E. A.; Evans, P. A. *Synthesis* **2016**, 48, 2911.  
(b) Cheng, Q.; Tu, H.-F.; Zheng, C.; Qu, J.-P.; Helmchen, G.; You, S.-L. *Chem. Rev.* **2019**, 119, 1855.
- (a) Trost, B. M.; Van Vranken, D. L. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 395.  
(b) Trost, B. M.; Crawley, M. L. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 2921.  
(c) Lu, Z.; Ma, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 258.

- (d) Trost, B. M. *Org. Process Res. Dev.* **2012**, *16*, 185.  
(e) Zhuo, C.-X.; Zheng, C.; You, S.-L. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 2558.  
(f) Pàmies, O.; Margalef, J.; Cañellas, S.; James, J.; Judge, E.; Guiry, P. J.; Moberg, C.; Bäckvall, J.-E.; Pfaltz, A.; Pericàs, M. A.; Diéguez, M. *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 4373.
- [14] (a) Meng, X.; Gao, Y.; Li, X.; Xu, D. *Catal. Commun.* **2009**, *10*, 950.  
(b) Wang, Y.; Vaismaa, M. J. P.; Hämäläinen, A. M.; Tois, J. E.; Franzén, R. *Tetrahedron: Asymmetry* **2011**, *22*, 524.  
(c) Wang, Y.; Vaismaa, M. J. P.; Rissanen, K.; Franzén, R. *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 1569.  
(d) Wang, Y.; Zhang, T.; Liu, L. *Chin. J. Chem.* **2012**, *30*, 2641.  
(e) Banerjee, D.; Junge, K.; Beller, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 13049.  
(f) Feng, B.; Cheng, H.-G.; Chen, J.-R.; Deng, Q.-H.; Lu, L.-Q.; Xiao, W.-J. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 9550.  
(g) Liu, Q.-L.; Chen, W.; Jiang, Q.-Y.; Bai, X.-F.; Li, Z.; Xu, Z.; Xu, L.-W. *ChemCatChem* **2016**, *8*, 1495.  
(h) Xu, J.-X.; Ye, F.; Bai, X.-F.; Zhang, J.; Xu, Z.; Zheng, Z.-J.; Xu, L.-W. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 45495.  
(i) Cai, A.; Guo, W.; Martínez-Rodríguez, L.; Kleij, A. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 14194.  
(j) Császár, Z.; Imre, P.; Balogh, S.; Bényei, A.; Farkas, G.; Bakos, J. *Monatsh. Chem.* **2017**, *148*, 2069.  
(k) Mino, T.; Watanabe, K.; Akiyama, T.; Mizutani, Y.; Miura, K.; Hashimoto, M.; Yoshida, Y.; Sakamoto, M. *Tetrahedron* **2018**, *74*, 3871.
- (l) Gao, Y.; Qiu, Z.; Sun, R.; Gao, N.; Cao, G.; Teng, D. *Tetrahedron Lett.* **2018**, *59*, 3938.  
(m) Biosca, M.; Saltó, J.; Magre, M.; Norrby, P.-O.; Pàmies, O.; Diéguez, M. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 6033.  
(n) Li, S.; Zhang, J.; Li, H.; Feng, L.; Jiao, P. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 9460.  
(o) Liu, M.; Zhang, X.; Bao, R.; Xiao, F.; Cen, S.; Zhang, Z. *Org. Lett.* **2023**, *25*, 5946.  
(p) Chen, Z.; Liu, J.; Ou, W.; Kato, T.; Wang, Z.; Chen, Y.; Liu, Y.; Maruoka, K. *J. Org. Chem.* **2024**, *89*, 12800.
- [15] (a) Huang, X.; Anderson, K. W.; Zim, D.; Jiang, L.; Klapars, A.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6653.  
(b) Barder, T. E.; Biscoe, M. R.; Buchwald, S. L. *Organometallics* **2007**, *26*, 2183.
- [16] Faller, J. W.; Wilt, J. C. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 633.  
[17] Trost, B. M.; Malhotra, S.; Olson, D. E.; Maruniak, A.; Bois, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4190.  
[18] Lynch, C. C.; Balaraman, K.; Wolf, C. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 3180.  
[19] Qu, B.; Haddad, N.; Rodriguez, S.; Sieber, J. D.; Desrosiers, J.-N.; Patel, N. D.; Zhang, Y.-D.; Grinberg, N.; Lee, H.; Ma, S.; Ries, U. J.; Yee, N. K.; Senanayake, C. H. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 745.  
[20] Chen, Y.-W.; Liu, Y.; Lu, H.-Y.; Lin, G.-Q.; He, Z.-T. *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 5626.  
[21] Wu, Y.; Kwong, F.-Y.; Li, P.; Chan, A. S. C. *Synlett* **2013**, *24*, 2009.  
[22] Ohshima, T.; Nakahara, Y.; Ipposhi, J.; Miyamoto, Y.; Mashima, K. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8322.

(Lu, Y.)