

钯催化分子间不对称 Heck 反应的研究进展

李浩^{a,b} 丁昌华^{*b} 许斌^{*a} 侯雪龙^{*b}

^(a) 上海大学化学系 上海大学创新药物研究中心 上海 200444

^(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 沪港化学联合实验室 上海 200032

摘要 近年来钯催化分子间不对称 Heck 反应取得了重要的进展. 开链烯烃以及芳基卤代烃和苄基衍生物为原料的分子间不对称 Heck 反应得到了突破性的进展. 在一些新的高活性手性配体的作用下, 一些结构复杂的稠环与杂环化合物以及具有两个手性中心的环戊烯产物也得以高对映选择性地合成. 这一反应也被成功地应用于一些非常重要的光学活性的合成砌块的合成. 本文将对这些最新的研究进展做一简要的介绍.

关键词 钯; 不对称催化; Heck 反应; 分子间反应

Recent Developments in Palladium-Catalyzed Asymmetric Intermolecular Heck Reaction

Li, Hao^{a,b} Ding, Changhua^{*b} Xu, Bin^{*a} Hou, Xuelong^{*b}

^(a) Department of Chemistry, Innovative Drug Research Center, Shanghai University, Shanghai 200444

^(b) State Key Laboratory of Organometallic Chemistry, Shanghai-Hong Kong Joint Laboratory in Chemical Synthesis, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032

Abstract Some important progress has been made in palladium-catalyzed asymmetric intermolecular Heck reaction in recent years. The breakthrough was achieved in the use of acyclic olefins, the aryl halide and benzylic electrophiles in asymmetric intermolecular Heck reaction with some newly developed chiral ligands by Jung, Sigman and Zhou groups. Asymmetric intermolecular oxidative Heck-type reaction of acyclic α,β -unsaturated carbonyls and boronic acids was realized by Jung group in high enantioselectivity in the presence of chiral NHC-amidate-alkoxide Pd(II) complexes as catalyst. The Heck reaction of acyclic hydroxyl alkenes and allyl alcohol aryldiazonium salts was achieved by Sigman group with a catalyst derived from Pd₂dba₃ and chiral pyridine oxazoline by using a redox-relay strategy, affording β -, γ -, and δ -aryl carbonyl products in excellent enantioselectivity. Sigman group also reports a catalytic and enantioselective intermolecular Heck-type reaction of trisubstituted-alkenyl alcohols with aryl boronic acids, providing direct access to diverse molecular building blocks containing an enantiomerically enriched quaternary carbon center. The first examples of asymmetric Mizoroki-Heck reaction using benzyl electrophiles was reported by Zhou group with their newly developed phosphoramidite as the optimal chiral ligand. With this strategy, a key intermediate in asymmetric synthesis of (+)-anisomycin was quickly afforded when *p*-methoxybenzyl trifluoroacetate was adopted as starting material. Zhou group also realized the first Heck reaction of aryl bromides and chlorides with various cyclic olefins in high enantioselectivities with (*R*)-Xyl-SDP(O) as the ligand. The use of alcoholic solvents and alkylammonium salts were essential to creating cationic aryl-Pd species for enantioselective olefin insertion. Zhou group has also realized desymmetrization of substituted cyclic olefins successfully via asymmetric Heck reaction and found that the use of bisphosphine mono oxide as ligand was important. The Heck reaction of substituted cyclopentenes gives almost exclusively *trans* isomers and establishes two stereocenters in high *ee*. Under the effect of some newly developed chiral ligands, fused carbo- and heterocycles are synthesized in high *ee* via asymmetric domino cyclizations. The method is applied to a short synthesis of chiral diamine en route to (–)-martinellic acid.

Keywords palladium-catalysis; asymmetric catalysis; Heck reaction; intermolecular reaction

1 引言

Heck 反应是过渡金属催化中最重要也是应用最为广泛的碳碳键形成反应之一, 通过 Heck 反应可高效生成二取代、三取代甚至四取代烯烃, 并在天然产物, 医药, 农药, 材料等方面获得了广泛应用^[1]. 自 Heck 反应

发现以后, 其不对称反应就受到人们广泛关注, 但由于 Heck 反应倾向于经 β -氢消除生成与芳基共轭的烯烃产物, 在产物中难以生成新的手性中心(图 1a, 1b)而使不对称 Heck 反应难以进行. 直到近 20 年后的 1989 年才有第一例分子内不对称 Heck 反应的报道^[2a,2b], 分子间的不对称 Heck 反应则是又过了二年后才得以实现^[2c].

* E-mail: dingch@sioc.ac.cn; xubin@shu.edu.cn; xlhou@mail.sioc.ac.cn; Tel.: 0086-021-54925144

Received April 25, 2014; published June 4, 2014.

Project supported by the National Basic Research Program (973 Program) of China (No. 2010CB833300) and the Natural Science Foundation of China (Nos. 21372242, 21121062, 21032007)

项目受科技部 973 计划(No. 2010CB833300)和国家自然科学基金(Nos. 21372242, 21121062, 21032007)资助.

1991年, Hayashi^[2c]利用环烯烃中碳碳键不能旋转, 碳钯键对烯烃发生插入反应后, 钯只能与另一碳上处于顺式的氢原子 H_a 发生顺式 β -氢消除, 从而保留了产生的手性中心, 以芳基三氟甲磺酸酯和 2,3-二氢咪唑为底物, 在手性 BINAP 配体作用下首次实现了分子间的不对称 Heck 反应(图 1c). 自此之后, 不对称 Heck 反应的研究开始兴起, 经过二十多年的发展, 分子内的不对称 Heck 反应得到了很大发展并且在天然产物合成中获得广泛应用^[3]. 然而, 尽管人们对配体及催化体系进行了多方面研究, 分子间的不对称 Heck 反应的烯烃基本上限于 2,3-二氢咪唑、2,3-二氢吡咯和环戊烯等环状化合物, 而亲电试剂也限于芳基试剂和部分烯基三氟甲磺酸酯^[4]. 为了拓展分子间不对称 Heck 反应的底物范围以及其应用, 化学家们多年来进行了不懈的努力. 这些努力在最近几年取得了引人注目的进展, 一些开链烯烃被成功应用于这一反应, 而在亲电试剂方面也取得了长足进展, 多种类型芳基试剂、甚至 sp^3 碳的亲电试剂也获得成功应用. 本文将对这些进展进行介绍. 值得提及的是, 近年来出现了通过 C-H 键活化策略实现的钯催化分子间不对称 Heck 反应的报道^[5]. 由于反应机理的不同和底物类型的特殊性, 这些内容在本文中不进行讨论.

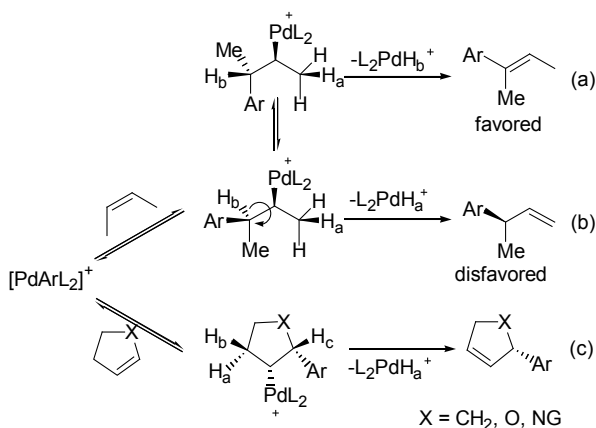


图 1 开链与环烯烃分子间 Heck 反应的比较

Figure 1 Comparing the intermolecular Heck reaction of cyclic and acyclic olefins

2 钯催化开链烯烃的分子间不对称 Heck 反应

长期以来, 开链烯烃的过渡金属催化不对称 Heck 反应都是一个挑战, 这不仅在于开链烯烃存在多种构象而使反应的立体化学控制难度增加, 更由于难以保留反应过程中形成的手性中心. 早在 1994 年 Shibasaki^[6a]小组就以 $Pd(OAc)_2/(S)$ -BINAP 为催化剂研究过顺式-1,4-丁烯二醇与三氟甲磺酸苯酯的不对称 Heck 反应, 在反应 12 d 后仅以 24% 的产率和 36% 的 *ee* 值得到 Heck 反应产物. Uemura 等^[6b]则报道了反式巴豆醇与碘苯在手性亚膦酸酯-噁唑啉配体作用下的 Heck 反应, 反应 3 d, 产物 β -苯基丁醇的产率为 23%, *ee* 值为 17%.

开链烯烃分子间不对称 Heck 反应的首个重要进展由 Jung 小组在 2007 年实现^[6c]. 他们利用开链 α,β -双取代的 α,β -不饱和羰基化合物为原料, 与芳基硼酸在钯催化下通过氧化机理实现了开链烯烃的不对称 Heck 反应, 使用预先制备的钯-手性吡啶-噁唑啉络合物最高可以取得 75% 的对映选择性(图 2). 作者发现使用现场制备的手性催化剂时产物的对映选择性仅为 42%, 这可能是由于钯与双氮配体的络合不充分导致的. 其次, 该反应需要使用具有一定配位能力的 DMF 为溶剂, 从而导致手性配体与钯的解离, 这也可能是反应对映选择性不高的一个原因. 此后, Jung 小组发展了一个基于氮杂环卡宾骨架的手性三齿配体, 它与钯生成的络合物使该反应的对映选择性得以大幅提高(图 2)^[6d].

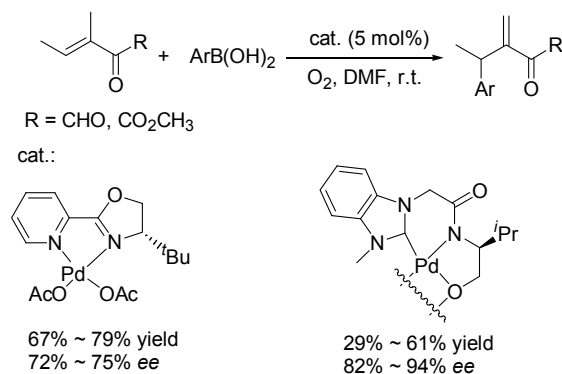


图 2 通过氧化钯催化的开链烯烃分子间不对称 Heck 反应

Figure 2 Asymmetric intermolecular Heck-type reaction of acyclic alkenes via oxidative palladium(II) catalysis

开链烯烃不对称 Heck 反应的突破进展来自于 Sigman 小组. 2012 年, Sigman 小组通过接力的还原氧化策略实现了以芳基重氮盐为亲电试剂来源, 钯催化下对开链烯基醇化合物的高对映选择性的分子间不对称 Heck 反应^[7a]. 芳基区域选择性地加成在离羟基较远的烯基碳上, 不饱和键则通过插入 β -氢消除过程向醇一端迁移并最终与羟基相连生成烯醇, 再经互变异构高对映选择性地得到 β -、 γ -或 δ -芳基取代的醛/酮产物(图 3a). 这一途径可以将非对称的官能化烯烃的不饱和度迁移到能够被氧化的官能团一端, 并为含远端手性中心化合物的不对称合成提供了一个新方法. 反应产物在有机合成中是非常重要的合成砌块, 用传统方法往往难以实现这些产物的对映选择性合成. 然而, 芳基重氮盐的使用却限制了该反应的底物范围和反应操作的实用性. 由此, Sigman 小组^[7b]做了进一步的改进. 他们发现如果在反应体系中加入分子筛和催化量的 $Cu(OTf)_2$, 就可以用芳基硼酸代替芳基重氮盐与开链烯基醇化合物进行不对称分子间 Heck 反应, 以优秀的对映选择性得到手性的含芳基的醛/酮产物. 反应机理的研究揭示了反应的区域选择性是由芳基硼酸和烯基醇的电子效应所决定的. 汪志祥^[7c]和吴云东^[7d]小组分别独立地通过计算化

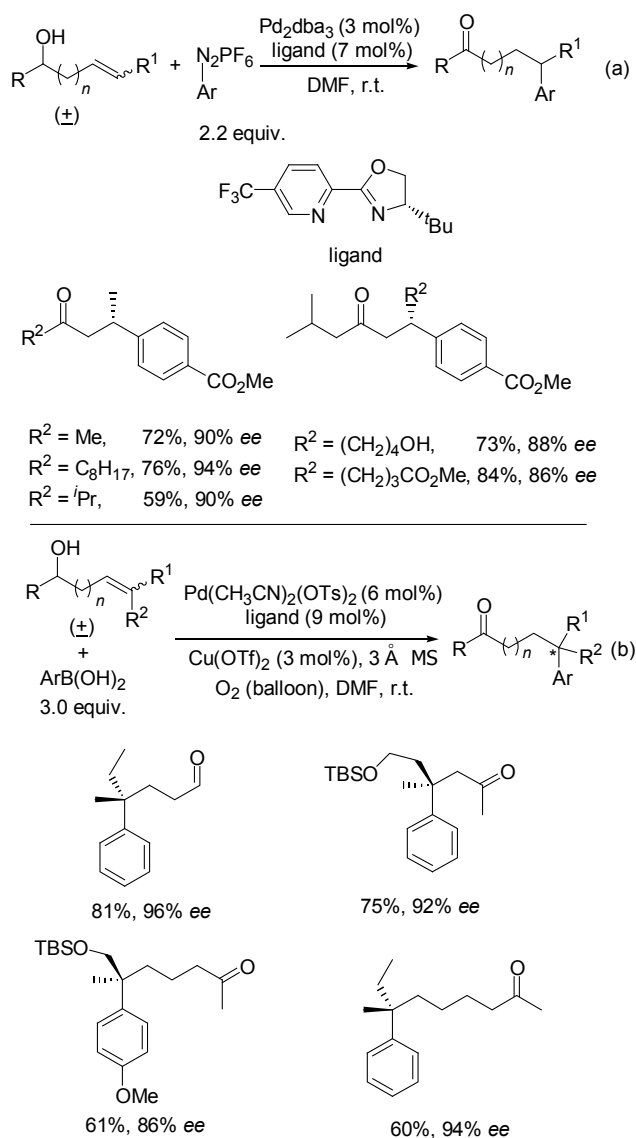


图3 通过接力还原氧化策略实现的开链烯基醇的对映选择性 Heck 芳基化反应

Figure 3 Enantioselective Heck arylations of acyclic alkenyl alcohols using a redox-relay strategy

学对于该反应的机理进行了研究. 理论计算结果表明, 远端羟基的 C—O 偶极诱导产生的电子效应决定了反应的区域选择性, 这与 Sigman 小组的研究结果相吻合.

通过分子内不对称 Heck 反应构建手性季碳中心是该领域的一个长期挑战. 这主要源于通过该反应构建季碳, 必须使用三取代或者四取代的烯烃为底物, 烯烃位阻的增大导致它与钯催化剂的络合以及钯碳键对于烯烃的插入反应均变得更加困难, 反应区域选择性的控制是另一个难题. 基于之前的工作基础, Sigman 小组成功地实现了通过分子间不对称 Heck 反应合成各种含有手性季碳中心的 β -, γ -, δ -, ϵ -和 ζ -芳基羰基化合物(图 3b)^[7e]. 作者所使用的催化体系与其之前报道的双取代烯烃化合物与芳基硼酸的不对称 Heck 反应的反应条件基本上

是一样的^[7b], 说明该催化体系在开链烯基醇化合物的 Heck 反应中对于反应对映选择性和区域选择性的优异控制能力.

Correia 小组利用钯 $\text{Pd}(\text{TFA})_2$ 与手性双噁唑啉配体生成的催化剂, 研究了芳基重氮四氟硼酸盐为芳基化试剂与顺式-1,4-丁烯二醇或烯丙醇的不对称分子间 Heck 反应^[8], 高对映选择性、高产率地合成了 β -芳基取代的羰基化合物, 如 β -芳基- γ -内酯和 β -芳基醛(图 4). 反应产物是一些具有生物活性化合物合成的关键中间体, 如 (*R*)-baclofen, (*R*)-rolipram, (*S*)-curcumene, (*S*)-tumerone 和 (*S*)-dehydrocurcumene 等.

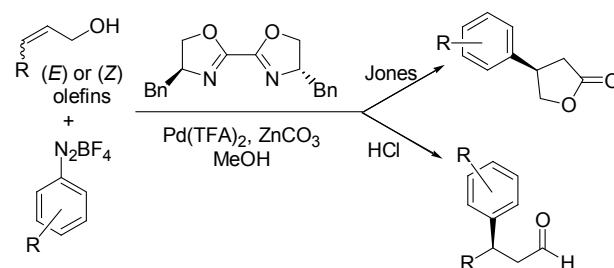


图4 钯催化开链烯基醇的不对称 Heck-Matsuda 芳基化反应

Figure 4 Pd-catalyzed asymmetric Heck-Matsuda arylation of acyclic olefins

3 钯催化分子间不对称 Heck 反应中的亲电试剂及环烯烃

Heck 反应中的亲电试剂主要集中在 sp^2 碳类型的芳基和乙烯基化合物, sp^3 碳类型的亲电试剂非常少. 早期 Shimizu 小组在研究苄基卤代物和三氟乙酸苄酯与开链烯烃的 Heck 反应中, 发现钯催化剂对于苄基亲电试剂的氧化加成以及后续的钯碳键对烯烃的插入反应均比较缓慢^[9]. 2012 年, Zhou 小组利用手性亚磷酰胺配体实现了首例苄基亲电试剂与环烯烃的分子间不对称 Heck 反应^[10]. 这是这一反应的一个突破. 在这一反应中, 配体在反应中起了关键作用, 使用手性的双膦和单膦配体均得不到预期的 Heck 反应产物, 这可能是由于富电子的膦亲核性较强, 会直接与苄基试剂发生反应(图 5). 反应具有广泛的底物适应性, 2,3-二氢咪唑、*N*-叔丁氧羰基-2,3-二氢吡咯和环戊烯都适用于该反应, 其相应 Heck 反应产物 *ee* 值大都高于 90%. 该反应对各种官能团, 如甲酰基、酯基和硝基等的良好兼容性为其应用也奠定了基础, 比如产物 2-(4-甲氧基苯基)-2,5-二氢吡咯是合成天然产物(+)-anisomycin 的关键中间体(图 5). 值得注意的是以相对缺电子的 2,5-二氢咪唑为底物时, 依然可以与 2,3-二氢咪唑为底物时相似的收率和对映选择性得到 2-苄基-2,5-二氢咪唑产物. 通过对于反应体系的分析检测, 发现 2,5-二氢咪唑会部分异构化为 2,3-二氢咪唑, 这一富电子的烯烃参与了 Heck 反应. 这一现象也揭示反应过程中可能经过了阳离子的苄基钯物种.

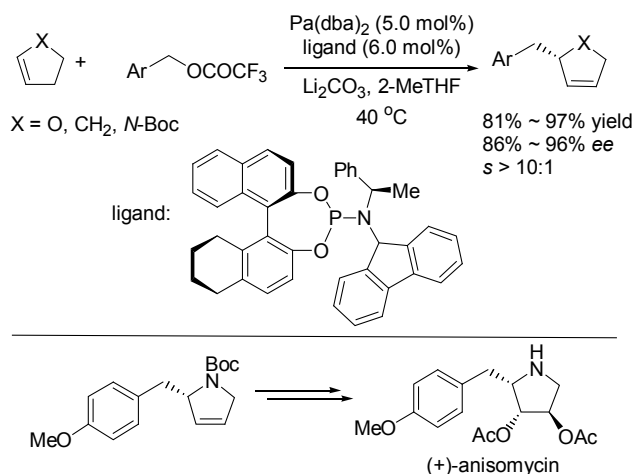


图5 钯催化苯基亲电试剂的不对称 Mizoroki-Heck 反应
Figure 5 Palladium-catalyzed asymmetric Mizoroki-Heck reaction of benzylic electrophiles

不对称分子间 Heck 反应中的亲电试剂除了仅能应用 sp^2 碳类型的亲电试剂之外的另一限制是这些 sp^2 碳类型的试剂仅限于芳基和乙烯基三氟甲磺酸酯。尽管 Overman 和 Shibasaki 等很早就报道了乙烯基和芳基卤化物的分子内不对称 Heck 反应, 但是芳基卤化物分子间不对称 Heck 反应一直都没有报道^[11a,11b]。原因可能在于, 配体加速的不对称分子间 Heck 反应是通过阳离子钯中间体实现的。当使用芳基卤化物为反应物时, 生成的是一个中性的钯中间体, 与钯配位的卤离子难以被中性的烯烃取代, 从而导致配体加速的 Heck 反应难以进行。Zhou 小组发现对硝基苯甲酸与二异丙基乙基胺反应生成的季铵盐 $\text{R}_3\text{NH}^+\text{ArCO}_2^-$ 可以有效地促使卤离子从中性钯中间体离去, 从而加速 Heck 反应的进行。该小组在 $\text{Pd}/(\text{R})\text{-Xyl-SDP}(\text{O})$ 催化剂作用下, 实现了芳基卤化物与 2,3-二氢咪喃、环戊烯以及 2,3-二氢吡咯的不对称 Heck 反应, 产物 ee 值大都高于 90%。不但溴代芳烃, 反应活性较低的氯代芳烃也适用于该反应(图 6)^[11c]。质子性溶剂对于反应的顺利进行也是至关重要的, 在非质子性溶剂如四氢咪喃和 1,4-二氧六环中没有反应发生, 质子性溶剂也是起了促进卤离子从中性钯物种离去的作用。为了验证季铵盐和质子性溶剂对于反应的作用, 作者通过对氟溴苯与 $\text{Pa}(\text{dba})_2$, $(\text{R})\text{-Xyl-SDP}(\text{O})$ 的反应合成了一个中性的芳基钯络合物。该络合物与环戊烯在对硝基苯甲酸与二异丙基乙基胺的作用下, 在甲醇中反应以 53% 的产率和 94% 的对映选择性得到 Heck 反应产物(图 6)。在不添加对硝基苯甲酸的情况下, Heck 反应产物的 ee 值仅为 67%。而使用 1,4-二氧六环为溶剂时, 完全没有 Heck 反应产物生成。这些实验说明质子酸对于反应立体化学的控制起了重要作用, 而质子性溶剂则对于反应的顺利进行扮演了重要角色。

不对称分子间 Heck 反应虽然对于简单烯烃已可以取得较好的 ee 值和产率, 但是产物结构大都比较简单,

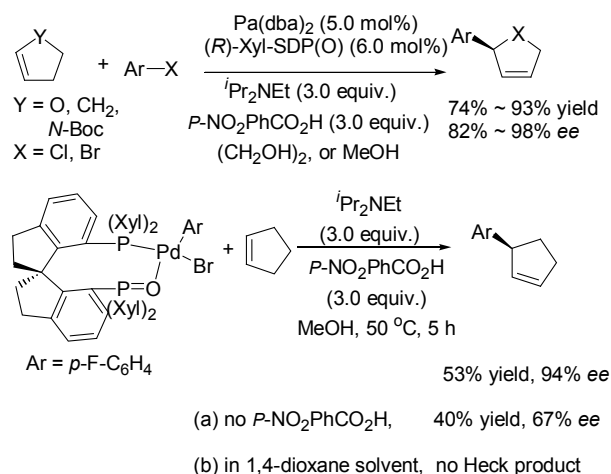


图6 芳基卤化物的分子间不对称 Heck 反应
Figure 6 Asymmetric intermolecular Heck reaction of aryl halides

一般只能生成具有一个手性中心的产物。Zhou 小组利用他们发展的手性双膦单氧化物 $(\text{R})\text{-Xyl-SDP}(\text{O})$ 为配体, 实现了通过分子间不对称 Heck 反应对取代的环烯烃的去对称化, 在产物中成功构建了两个手性中心, 可以大于 80% 收率, 大于 90% 的 ee 值得到 *trans*-产物^[12]。反应具有良好的官能团兼容性, 可以兼容羟基、酯基、腈基以及甲酰基等官能团(图 7)。

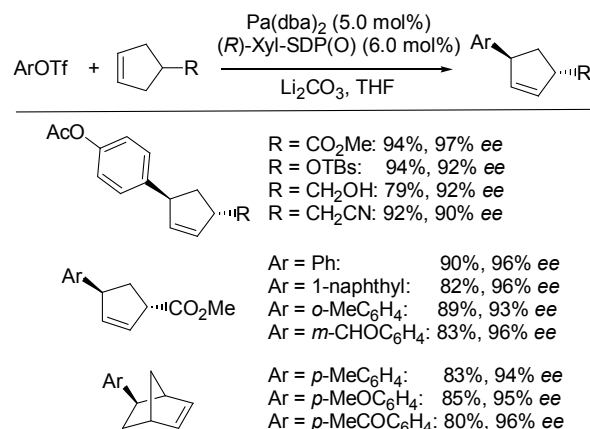


图7 通过不对称 Heck 反应和芳基化对环烯烃去对称化
Figure 7 Desymmetrization of substituted cyclic olefins via asymmetric Heck reaction

以往利用不对称分子间 Heck 反应合成较复杂的光学活性产物的报道几乎没有。基于 de Meijere 小组^[13a]钯催化邻乙烯基溴苯与 2,3-二氢咪喃的串联反应, Zhou 小组^[13b]将 $(\text{R})\text{-SDP}(\text{O})$ 类配体应用于钯催化邻乙烯基苯基三氟甲磺酸酯和环烯烃的串联不对称 Heck 反应, 以较高的产率和优异的对映选择性合成了各种稠环与杂环化合物(图 8)。2,3-二氢咪喃、2,3-二氢吡咯、环戊烯、环庚烯、环辛烯以及降冰片烯等双环烯烃均是合适的反应物。将 *N*-叔丁氧羰基-2,3-二氢吡咯与邻乙烯基苯基三氟甲磺酸酯反应, 可以 76% 的收率, 99% 的 ee 值得到稠

杂环产物, 再经过六步反应即可得到天然产物 (-)-martinellic 酸全合成的关键前体(图 8)。

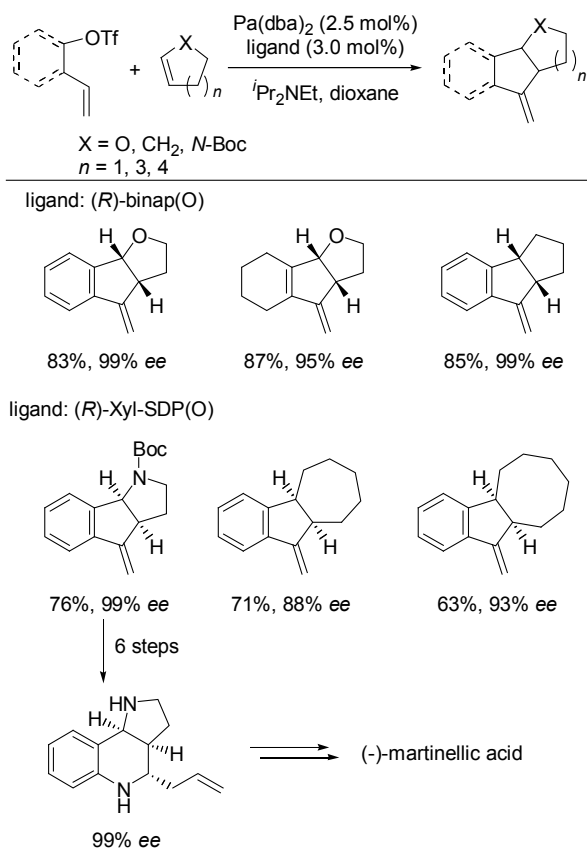


图 8 钯催化邻乙烯基苯基三氟甲磺酸酯和环烯烃的不对称串联环化反应

Figure 8 Palladium-catalyzed asymmetric tandem cyclization of *o*-vinyl-phenyl triflate and cyclic olefins

很多手性双亚磷酸酯、膦-噁唑啉和双膦配体都在分子间不对称 Heck 反应中获得应用, 但这些配体大都仅适用于 2,3-二氢咪唑和环戊烯等少数底物类型; 能够适用于各种烯烃的手性配体非常稀少. 2013 年, Zhou 等报道了一种基于螺环骨架的手性双膦单氧化物配体 (R)-SDP(O), 在芳基三氟甲磺酸酯与多种环烯烃的分子间不对称 Heck 反应中展示了非常高的催化活性和立体选择性(图 9)^[14]. 作者认为双膦单氧化物配体的高催化活性源于与双膦配体相比, 它是一个弱的 σ 供体, 与钯生成一个缺电子的阳离子钯中间体, 从而有利于烯烃的插入反应以及之后碱对于钯氢物种的脱氢. 快速脱氢对于零价钯催化剂的再生和减少双键重排产物的生成起了关键作用. 在该 (R)-SDP(O) 手性配体作用下, 不仅常用的 2,3-二氢咪唑、2,3-二氢吡咯和环戊烯可以取得优秀的对映选择性. 其它环烯烃如环庚烯、环辛烯、甚至通常在不对称 Heck 反应中活性较低的环己烯都能与三氟甲磺酸-1-萘酯反应取得高的产率和 ee 值. 需要指出的是, 该配体依然不能实现三氟甲磺酸苯酯与环己烯的反应. 这些 Heck 反应产物经过简单转化可以合成药

物分子 BMS-394136 的 2-芳基四氢吡咯烷片段以及 (+)-preclamol.

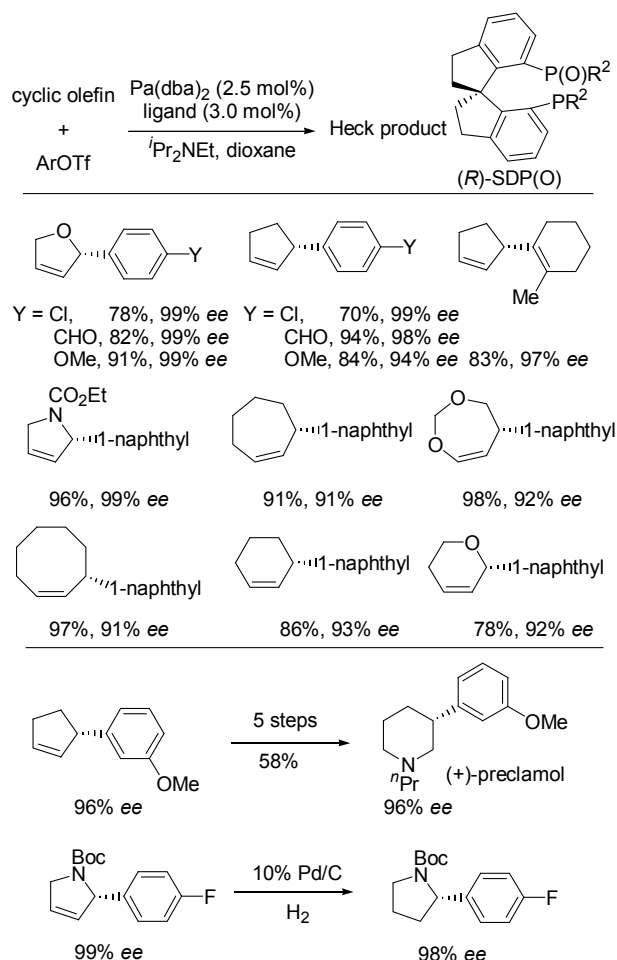


图 9 钯 (R)-SDP(O) 催化各种环烯烃的分子间不对称 Heck 反应

Figure 9 Pd (R)-SDP(O) catalyzed intermolecular asymmetric Heck reaction of various cyclic olefins

4 小结与展望

本文主要介绍了近年来分子间不对称 Heck 反应最新的一些研究, 从新的催化体系开发、到开链烯烃和亲电试剂的拓展、产物的应用等方面概述了 Heck 反应最新的研究成果. 这些研究为相对于一般 Heck 反应、以及分子内不对称 Heck 反应显得落后的分子间不对称 Heck 反应注入了新的活力, 揭示了这一领域新的、广阔的研究前景. 这些结果仅仅是分子间不对称 Heck 反应的一个新的开端, 无论是烯烃和亲电试剂的适用性、以及产物的结构类型、还是手性配体和催化体系的应用, 还都是非常的有限. 如何进一步设计开发新的手性配体、新的催化体系和发展新的策略如 C—H 键活化策略, 来拓展反应底物、尤其是开链烯烃的适用范围, 从而提高反应的催化效率和提高反应的选择性, 发展分子间不对称 Heck 反应在有机合成中的应用都有待于进一步的研究.

作者简介



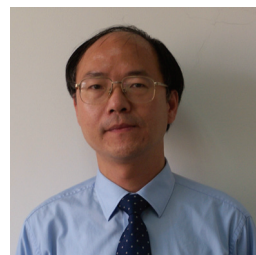
李浩, 生于1987年, 安徽安庆人. 2011年毕业于安徽师范大学化学与材料科学学院. 2011到2013年在中国科学院上海有机化学研究所任助研. 2013年至今为上海大学与中国科学院上海有机化学研究所联合培养研究生, 主要从事有机合成化学和金属有机化学研究.



丁昌华博士于2000年在江西师范大学获得学士学位. 2005年在中国科学院上海有机化学研究所获得博士学位, 导师侯雪龙研究员; 2007年到2009年先后在日本冈山理科大学 Junzo Otera 教授组和京都大学 Keiji Maruoka 教授组从事博士后研究. 2009年加入中国科学院上海有机化学研究所, 主要从事过渡金属催化的不对称反应及其在有机合成中的应用研究.



许斌, 研究员、博士生导师、上海大学化学系系主任. 于上海科技大学获学士学位(1992年), 中国科学院上海有机化学研究所获得硕士(1997年; 导师: 朱仕正研究员)和博士学位(2000年; 导师: 麻生明院士). 后赴美国国立卫生研究院(National Institutes of Health, NIH)进行博士后研究(2000-2002年; 导师: Kenneth A. Jacobson). 曾受聘美国 VivoQuest 公司担任 Staff Scientist (2002-2005年). 2005年9月起在上海大学化学系任研究员. 主要研究方向: 金属催化的惰性键活化及多中心反应研究; 新型药物分子设计及合成.



侯雪龙 1978年毕业于上海第一医学院药理学系, 1986年于上海有机化学研究所获理学博士学位, 导师黄维垣研究员和黄乃正教授. 1987年获德国洪堡奖学金, 在德国科隆大学 Vogel 教授小组从事博士后研究. 1989年回到上海有机化学研究所. 现任上海有机化学研究所研究员, 从事于导向有机合成的金属有机化学及有机小分子参与的有机反应研究, 包括手性配体设计、合成, 不对称催化以及在有机合成中的应用等.

References

- [1] (a) Shibasaki, M.; Vogl, E. M.; Ohshima, T. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1533. (b) *The Mizoroki-Heck Reactions*, Eds.: Oestreich, M., John Wiley & Sons, **2009**. (c) Han, X.-L.; Liu, G.-X.; Lu, X.-Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2005**, *25*, 1182. (韩秀玲, 刘桂霞, 陆熙炎, 有机化学, **2005**, *25*, 1182). (d) Majumdar, K. C.; Sinha, B. *Synthesis* **2013**, 1271. (e) Yang, X.; Ma, S.; Du, Y.; Tao, Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, *33*, 2325. (杨晓梅, 马莎, 杜艳妮, 陶云海, 有机化学, **2013**, *33*, 2325).
- [2] (a) Sato, Y.; Sodeoka, M.; Shibasaki, M. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4738. (b) Carpenter, N. E.; Kucera, D. J.; Overman, L. E. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 5846. (c) Ozawa, F.; Kubo, A.; Hayashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1417.
- [3] (a) Shibasaki, M.; Boden, C. D. J.; Kojima, A. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 7371. (b) Dounay, A. B.; Overman, L. E. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2945.
- [4] Cartney, D. M.; Guiry, P. J. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5122.
- [5] (a) Shi, B.-F.; Zhang, Y.-H.; Lam, J. K.; Wang, D.-H.; Yu, J.-Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 460. (b) Pi, C.; Li, Y.; Cui, X.; Zhang, H.; Han, Y.; Wu, Y. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 2675.
- [6] (a) Koga, Y.; Sodeoka, M.; Shibasaki, M. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 1227. (b) Yonehara, K.; Mori, K.; Hashizume, T.; Chung, K.-G.; Ohe, K.; Uemura, S. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *603*, 40. (c) Yoo, K. S.; Park, C. P.; Yoon, C. H.; Sakaguchi, S.; O'Neill, J.; Jung, K. W. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3933. (d) Yoo, K. S.; O'Neill, J.; Sakaguchi, S.; Lee, J. H.; Jung, K. W. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 95.
- [7] (a) Werner, E. W.; Mei, T. S.; Burckle, A. J.; Sigman, M. S. *Science* **2012**, *338*, 1455. (b) Mei, T. S.; Werner, E. W.; Burckle, A. J.; Sigman, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6830. (c) Dang, Y.; Qu, S.; Wang, Z.-X.; Wang, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 986. (d) Xu, L.; Hilton, M. J.; Zhang, X.; Norrby, P.-O.; Wu, Y.-D.; Sigman, M. S.; Wiest, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1960. (e) Mei, T. S.; Patel, H. H.; Sigman, M. S. *Nature* **2014**, *508*, 340.
- [8] Oliveira, C. C.; Angnes, R. A.; Correia, C. R. D. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 4373.
- [9] (a) Narahashi, H.; Yamamoto, A.; Shimizu, I. *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 348. (b) Narahashi, H.; Shimizu, I.; Yamamoto, A. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 283.
- [10] Zhang, Y.; Zhou, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11833.
- [11] (a) Sato, Y.; Sodeoka, M.; Shibasaki, M. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4738. (b) Ashimori, A.; Bachand, B.; Calter, M. A.; Govek, S. P.; Overman, L. E.; Poon, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6488. (c) Wu, C. L.; Zhou, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 650.
- [12] Liu, S. J.; Zhou, J. R. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 11758.
- [13] (a) Bräse, S.; Rümper, J.; Voigt, K.; Albecq, S.; Thurau, G.; Villard, R.; Waegell, B.; de Meijere, A. *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 671. (b) Hu, J.; Hirao, H. R.; Li, Y. X.; Zhou, J. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 8676.
- [14] Hu, J.; Lu, Y. P.; Li, Y. X.; Zhou, J. R. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9425.

(Zhao, X.)