

铜催化的  $\alpha,\beta$ -不饱和化合物的不对称共轭硼化反应研究进展刘 强<sup>a,b</sup> 田 兵<sup>a,b</sup> 田 平<sup>\*,b</sup> 童晓峰<sup>\*,a</sup> 林国强<sup>\*,b</sup><sup>(a)</sup> 华东理工大学上海市功能性材料化学重点实验室 上海 200237)<sup>(b)</sup> 中国科学院上海有机化学研究所天然产物有机合成化学重点实验室 上海 200032)

**摘要** 有机硼化合物是一种重要的有机合成中间体, 有机硼酸及其衍生物可以被很容易的转化为一系列的功能性化合物并保持其空间构型不变. 铜催化的  $\alpha,\beta$ -不饱和化合物和联硼酸酯的不对称加成反应已经成为一个新颖的合成手性有机硼化合物的方法. 综述了铜催化的  $\alpha,\beta$ -不饱和化合物的不对称共轭硼化研究进展, 其中包括了双膦配体、卡宾配体以及其它配体诱导的共轭硼化反应.

**关键词** 铜;  $\alpha,\beta$ -不饱和化合物; 不对称共轭硼化

Recent Progress on Cu-Catalyzed Asymmetric Conjugate Borylation to  $\alpha,\beta$ -Unsaturated CompoundsLiu, Qiang<sup>a,b</sup> Tian, Bing<sup>a,b</sup> Tian, Ping<sup>\*,b</sup> Tong, Xiaofeng<sup>\*,a</sup> Lin, Guo-Qiang<sup>\*,b</sup><sup>(a)</sup> Shanghai Key Laboratory of Functional Materials Chemistry, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)<sup>(b)</sup> CAS Key Laboratory of Synthetic Chemistry of Natural Substances, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032)

**Abstract** Organoborons are an important class of organic compounds, because organoboronic acids and their derivatives can be readily converted into a wide variety of functionalities in a stereospecific manner. Cu-catalyzed asymmetric conjugate borylation of unsaturated compounds with bis(pinacolato)diboron ( $B_2pin_2$ ) has emerged as a novel synthetic tool to afford a variety of organoboron compounds. Herein, this research progress, which involves using bisphosphine, N-heterocyclic carbene, and other chiral ligands, is summarized.

**Keywords** copper;  $\alpha,\beta$ -unsaturated compounds; asymmetric conjugate borylation

有机硼化物作为一种重要的有机化合物, 可以简单地方便地转化为其它有机化合物<sup>[1]</sup>, 因此, 如何高效地构建手性有机硼化物, 越来越成为化学家研究的热点<sup>[2]</sup>. 过渡金属催化的  $\alpha,\beta$ -不饱和化合物的共轭硼化反应已经被很多科学家所研究, 例如由铂<sup>[3]</sup>、铑<sup>[4]</sup>、铜<sup>[5]</sup>、镍<sup>[6]</sup>等金属构建的催化体系都实现了  $\alpha,\beta$ -不饱和化合物的  $\beta$  位硼化反应. 其中铜催化的  $\alpha,\beta$ -不饱和化合物的共轭硼化反应, 因其反应条件温和, 催化剂廉价易得, 配体用量少, 底物普适性好等优点, 也已被广泛地研究.

化学元素周期表第二周期的 P 区元素可以通过形成锂盐来制备其阴离子, 如氟化锂、氨基锂、甲基锂等<sup>[7]</sup>, 但是硼离子的锂盐却没有被直接观察到<sup>[8]</sup>, 硼原子大多

数情况是以缺电子的亲电试剂形式出现的. 2006 年以前有机硼阴离子的碱金属盐作为反应中间体仅有三篇报道<sup>[9]</sup>, 但其研究工作并未给出其相对应的谱图以及纯化的化合物<sup>[10]</sup>, 因此也就无法对有机硼阴离子的存在提供强有力的证明. 所以如何成功制得硼阴离子, 将硼原子作为亲核试剂参与到反应中, 成为科学家研究的重点和难点. 直到 2006 年, Nozaki 小组<sup>[11]</sup>首次报道了有机硼基锂化合物及其单晶结构, 并将该有机硼基锂作为亲核试剂应用到卤代烃的取代反应和苯甲醛的加成反应中, 成功地实现了硼作为亲核试剂的利用, 为硼阴离子的存在提供了强有力的证据.

本篇综述讲述的是利用铜盐作为催化剂, 在碱的存

\* E-mail: tianping@sioc.ac.cn; tongxf@ecust.edu.cn; lingq@sioc.ac.cn

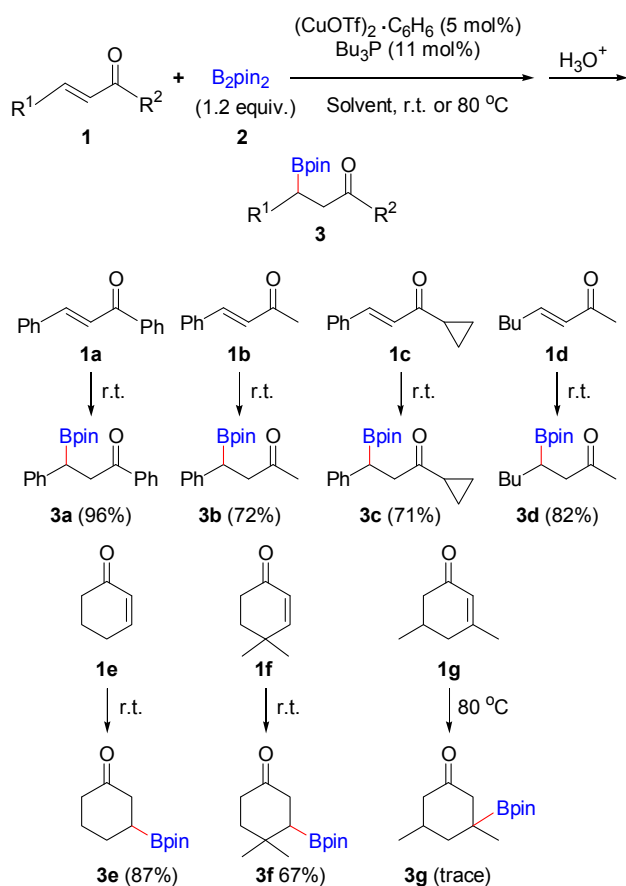
Received September 9, 2014; revised September 30, 2014; published online October 9, 2014.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21372243, 21102161).

国家自然科学基金(Nos. 21372243, 21102161)资助项目.

在下,铜与联硼酸酯形成亲核性的铜硼物种,进而对 $\alpha,\beta$ -不饱和双键进行加成,从而实现 $\alpha,\beta$ -不饱和化合物的不对称共轭硼化反应。

2000年, Hosomi 小组<sup>[12]</sup>首次报道了一价铜催化的 $\alpha,\beta$ -不饱和酮的共轭硼化反应. 他们用联硼酸酯作为硼源, 三丁基膦作为配体, 以 CuOTf 为催化剂, 常温下在 DMF 中实现了链状的和环状的 $\alpha,\beta$ -不饱和酮的共轭硼化反应. 虽然他们的方法不能用来合成季碳硼酸酯, 但是这个研究结果揭示了硼可以作为亲核试剂而发生共轭加成反应, 同时为不对称的共轭硼化反应打下了一定的基础. (Scheme 1)

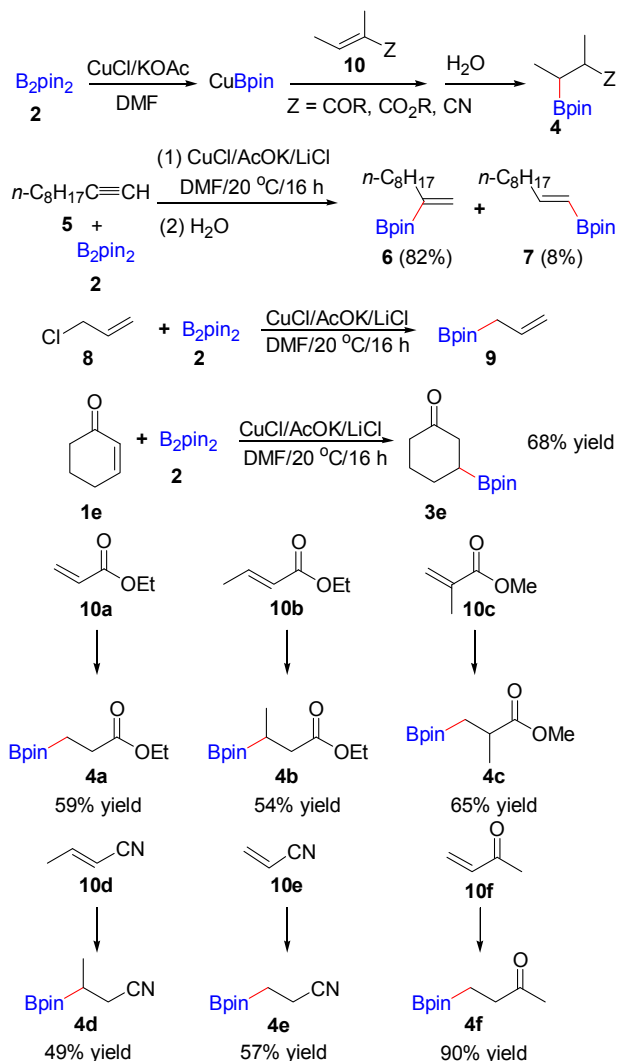


图式 1 铜催化的 $\alpha,\beta$ -不饱和酮的共轭硼化反应

Scheme 1 Cu-catalyzed conjugate borylation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketones

几乎同时, Miyaura 小组<sup>[13]</sup>也于 2000 年报道了一价铜催化的 $\alpha,\beta$ -不饱和酮、酯和腈的共轭硼化反应. 同时他们还完成了炔和烯丙基氯的硼化反应. 他们认为联硼酸酯和一价铜通过转金属交换形成了铜硼物种, 然后铜硼物种再通过对 $\alpha,\beta$ -不饱和和双键的加成完成反应. 尽管没有相关谱图来证明反应形成了铜硼物种, 但是实验结果却揭示了反应中铜硼物种的存在(Scheme 2).

2005 年, Sadighi 小组<sup>[14]</sup>在研究利用联硼酸酯将二



图式 2 铜催化的 $\alpha,\beta$ -不饱和酮、酯和腈的共轭硼化反应

Scheme 2 Cu-catalyzed conjugate borylation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketones, esters and nitriles

氧化碳还原为一氧化碳的反应过程中, 给出了铜硼物种的单晶谱图和核磁氢谱. 作者将叔丁氧铜, 联硼酸酯和卡宾配体置于正己烷中反应, 得到了铜硼物种, 然后将此铜硼物种在 $-40\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下, 利用甲苯和正己烷, 成功地得到了铜硼物种的单晶. 该研究为亲核性的铜硼物种的存在提供了最直接的证据(图 1).

Hosomi 小组和 Miyaura 小组的工作尽管在反应活性和底物适应性有所不足, 但是铜催化的 $\alpha,\beta$ -不饱和化合物的硼化反应的研究吸引了很多化学家的关注. 许多课题组开始对 $\alpha,\beta$ -不饱和化合物的不对称硼化反应进行了探索, 在此过程中, 寻找优秀的手性配体和构建合适的催化体系, 成为研究的重点. 经过近六年的研究, 越来越多的配体, 如双膦配体、氮杂卡宾配体等, 被应用于不对称共轭硼化反应的研究工作中, 实现了很好的催化效果。

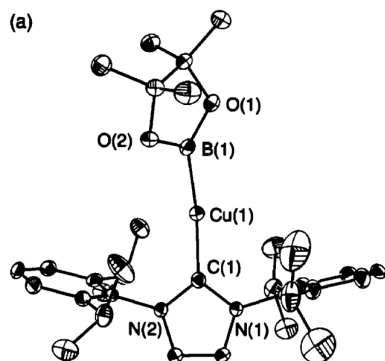
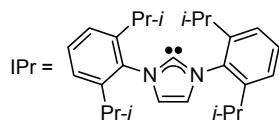
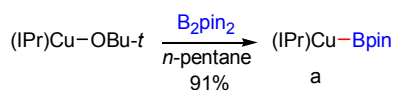


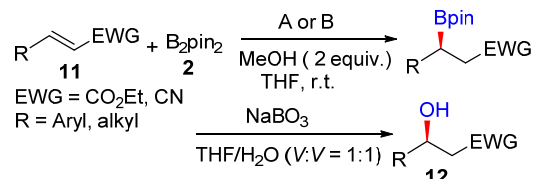
图1 铜硼物种的单晶

Figure 1 The single crystal structure of Cu-B species

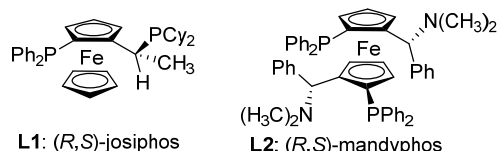
## 1 手性膦配体诱导的不对称共轭硼化反应

2008年, Yun小组<sup>[15]</sup>首次报道了一价铜催化 $\alpha,\beta$ -不饱和酯及腈的不对称共轭硼化反应, 取得了很高的对映选择性和产率, 实现了手性含硼化合物的不对称合成. 他们以肉桂腈为模板底物, 通过反应条件的筛选, 确定了以氯化亚铜为铜源, 以含有平面手性的双膦配体(*R,S*)-josiphos (**L1**)或(*R,S*)-mandyphos (**L2**)为配体, 叔丁醇钠作为碱, 甲醇为质子源, 四氢呋喃为溶剂的最优反应条件. 在常温下实现了多种 $\alpha,\beta$ -不饱和酯和腈的高对映选择性的硼化反应. 在反应研究过程中, 他们也发现不同的吸电子基团(酯基和氰基)对反应的选择性是有影响的, 但是不同的酯基基团对反应的选择性的影响较小. Yun小组的工作为人们合成手性硼化物提供了新的方法, 手性膦配体的成功引入为不对称硼化反应的研究开创了新的催化体系, 手性膦配体在此反应中所具有的良好立体诱导效应得到了众多化学家的重视. (Scheme 3)

次年, Yun小组<sup>[16]</sup>又对共轭烯酮的不对称硼化反应进行了研究, 他们首先研究了甲醇的作用, 发现甲醇加入到反应体系中能够使共轭烯酮更快地完成硼化反应. 鉴于此有意义的重要发现, 他们开始研究共轭烯酮的不对称硼化反应, 并以(*R,S*)-josiphos (**L1**)和(*R,S*)-mandyphos (**L2**)为配体, 四氢呋喃为溶剂, 在氯化亚铜和叔丁醇钠的催化下, 加入甲醇或异丙醇, 以优秀的 $ee$ 值和产率, 实现了各类共轭烯酮的不对称硼化反应. 同时, 他们还研究了此反应的机理, 通过氘代实验证明反应形



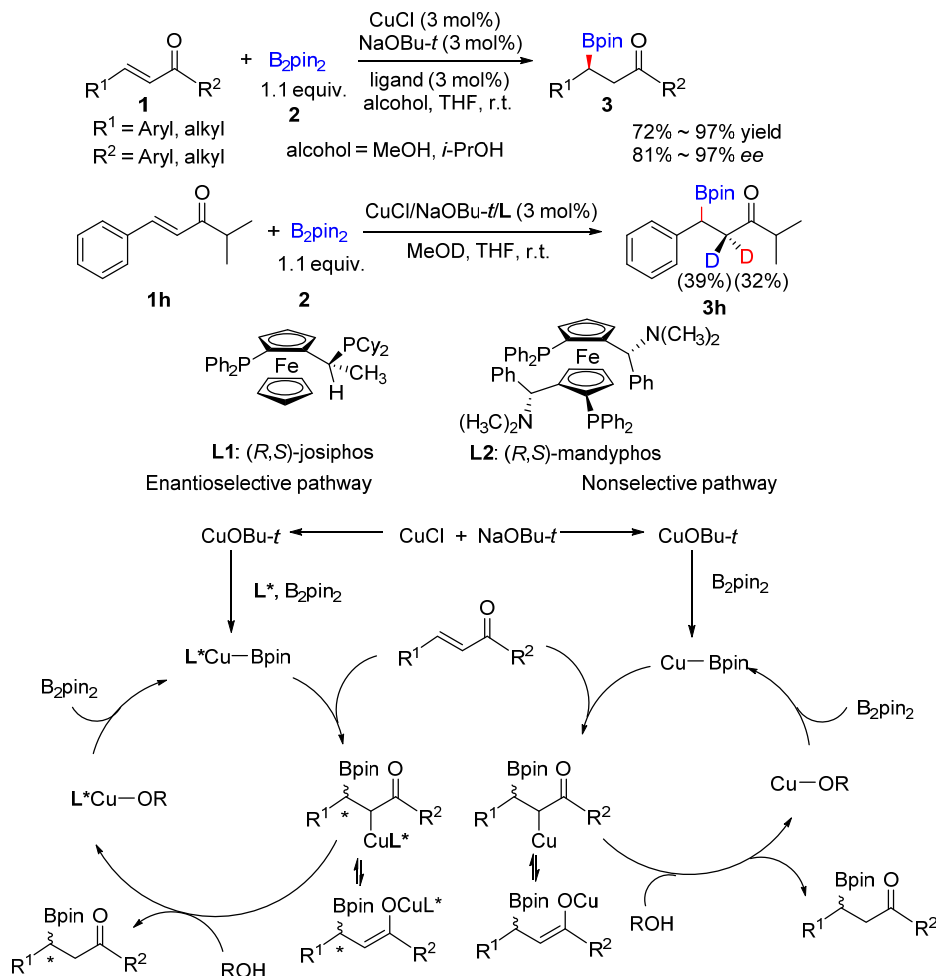
A: CuCl (2 mol%), **L1** (4 mol%), NaOBu-*t* (3 mol%), 87% ~ 97% yield  
B: CuCl (3 mol%), **L2** (3 mol%), NaOBu-*t* (3 mol%), 82% ~ 94%  $ee$

图式3 首例铜催化的 $\alpha,\beta$ -不饱和酯及腈的不对称共轭硼化反应Scheme 3 The first Cu-catalyzed asymmetric conjugate borylation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated esters and nitriles

成了烯醇铜物种, 而且甲醇的加入加速了烯醇铜物种的淬灭速度, 从而提高了反应速率. 最后他们结合林小组<sup>[17]</sup>的工作, 给出了合理的反应机理. Yun小组的工作进一步拓宽了 $\alpha,\beta$ -不饱和化合物的不对称硼化反应的底物适用性, 并向人们揭示了醇添加剂的作用, 为化学家的进一步研究提供了一定的基础(Scheme 4).

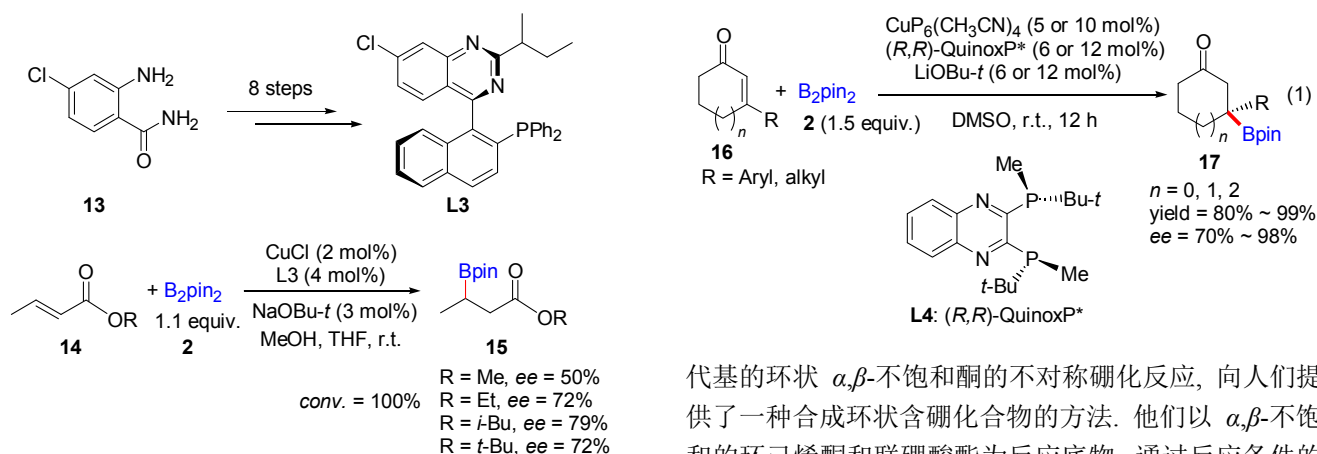
2009年, Guiry小组<sup>[18]</sup>从4-氯邻氨基苯甲酰胺出发, 经过八步反应成功合成了具有轴手性的磷氮配体. 他们将此配体应用于 $\alpha,\beta$ -不饱和酯的不对称硼化反应中, 得到了良好的转化率和对映选择性. 氮膦配体的成功引入, 为人们的研究工作提供了新的思路, 拓展了配体选择的范围(Scheme 5).

接着2009年8月, Shibasaki小组<sup>[19]</sup>试图通过对 $\beta,\beta$ -双取代的环状 $\alpha,\beta$ -不饱和酮的不对称共轭硼化反应合成季碳硼酸酯. 他们经过一系列配体的筛选发现以(*R,R*)-QuinoxP\* (**L4**)为配体结果最好, 在二甲亚砜中可以得到最好的选择性, 当碱由叔丁醇钠或叔丁醇钾换为叔丁醇锂后, 产物的 $ee$ 值有较小的增加, 但产率有较大的提升. 最后他们以 $CuPF_6(CH_3CN)_4$ 为铜源, (*R,R*)-QuinoxP\* (**L4**)为配体, 叔丁醇锂为碱, 在二甲亚砜中,  $\beta$ -苯基取代的环己烯酮可以以90%的产率和98%的 $ee$ 值得到硼化产物. 经过底物的适用性考察, 作者发现当 $\beta$ 位取代基为芳香基团或异丙基时, 他们可以以80%~99%的产率, 93%~98%的 $ee$ 值得到目标产物; 而当 $\beta$ -位取代基为Me或*i*-Bu时, 仅以81%或85%的 $ee$ 值和相对较高的91%或92%产率得到产物. Shibasaki小组成功引入了(*R,R*)-QuinoxP\* (**L4**)配体, 将反应底物进一步拓展到环状不饱和烯酮类, 使 $\alpha,\beta$ -不饱和化合物的不对称硼化反应的底物范围得到更好的拓宽, 为环状手性季



图式 4 铜催化的烯酮的不对称共轭硼化反应

Scheme 4 Cu-catalyzed asymmetric conjugate borylation of enones



图式 5 铜/磷氮配体催化的  $\alpha,\beta$ -不饱和酯的不对称共轭硼化反应

Scheme 5 Cu/phosphine-nitrogen ligand-catalyzed asymmetric conjugate borylation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated esters

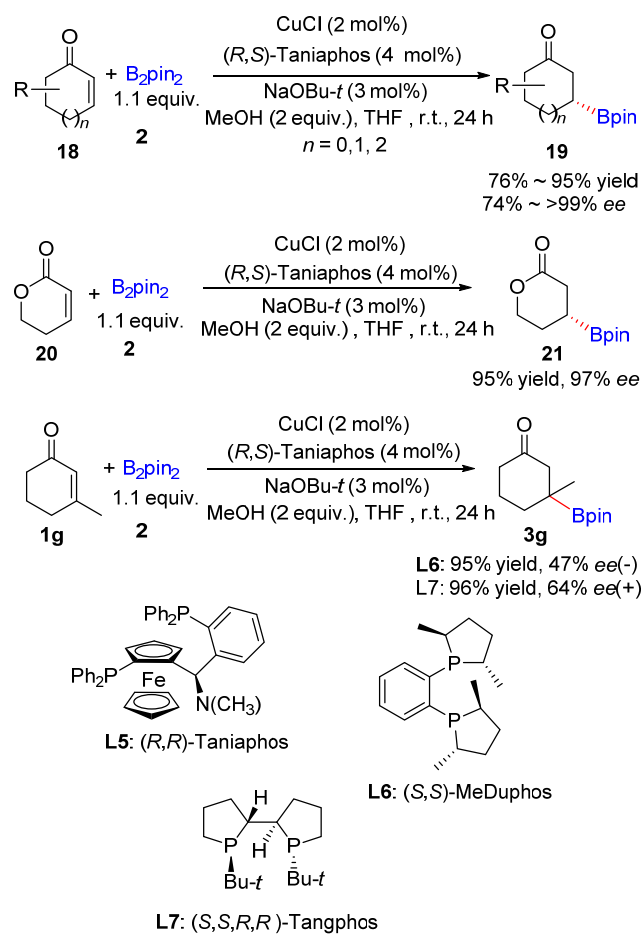
碳硼化物的合成提供了新的方法(Eq. 1).

Yun 小组<sup>[20]</sup>于 2009 年 9 月再次报道了  $\beta$  位没有取

代基的环状  $\alpha,\beta$ -不饱和酮的不对称硼化反应, 向人们提供了一种合成环状含硼化合物的方法. 他们以  $\alpha,\beta$ -不饱和的环己烯酮和联硼酸酯为反应底物, 通过反应条件的筛选, 确定了以  $(R,R)$ -Taniaphos (**L5**)作为配体, 氯化亚铜为铜源, 叔丁醇钠为碱, 甲醇为质子源, 四氢呋喃为溶剂的反应体系, 反应 24 h 后, 他们以 92%的产率和 98%的 *ee* 值得到了硼化产物. 经过反应底物的适用性考察, 作者发现当  $\gamma$  位为二取代的  $\alpha,\beta$ -不饱和环己烯酮时, 反应无法顺利进行; 当底物为其他非共轭双键的两个位



置被取代的  $\alpha,\beta$ -不饱和环己烯酮时, 反应具有很好的选择性和产率. 而且当环状的  $\alpha,\beta$ -不饱和酮为五元环或六元环时, 反应条件也有很好的适用性. 最后, 他们也环状  $\alpha,\beta$ -不饱和内酯类底物和双键  $\beta$  位有取代基的  $\alpha,\beta$ -不饱和环己烯酮化合物进行了考察, 前者实现了很优秀的  $ee$  值和产率, 后者获得了优秀的产率和中等的  $ee$  值. Yun 小组将  $(R,R)$ -Taniaphos (**L5**) 配体应用于铜催化的  $\alpha,\beta$ -不饱和羰基化合物的不对称硼化加成反应中, 实现了环状共轭烯酮的  $\beta$  位硼化(Scheme 6).

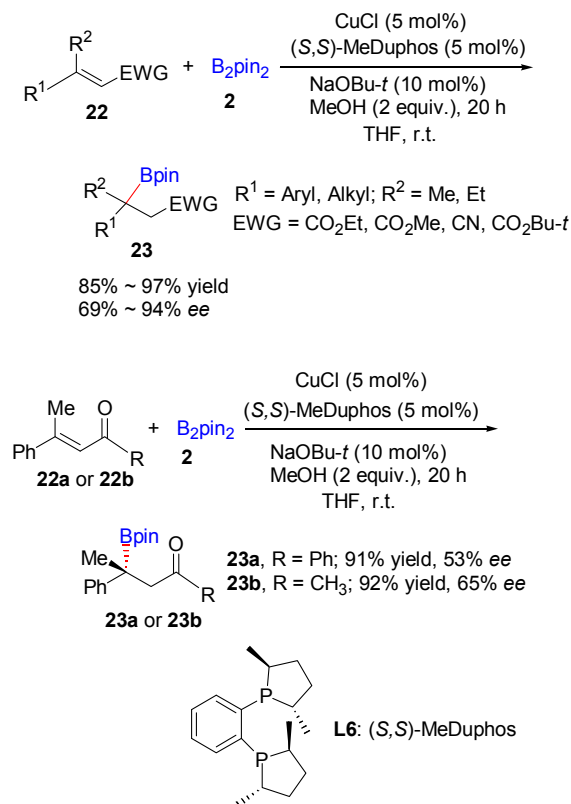


图式 6 铜催化的环状的  $\alpha,\beta$ -不饱和酮和酯的不对称共轭硼化反应

Scheme 6 Cu-catalyzed asymmetric conjugate borylation of cyclic  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketones and esters

Yun 小组<sup>[21]</sup>于 2010 年又发表了一篇合成手性季碳硼酸酯的文章. 针对  $\alpha,\beta$ -不饱和酯反应活性底和选择性难的问题, 他们认为可以通过选择高活性配体的方法来实现  $\alpha,\beta$ -不饱和酯的不对称硼化反应. 因此, 作者以氯化亚铜和叔丁醇钠为催化剂, 以四氢呋喃为溶剂, 在常温的条件下, 添加 2 equiv. 的甲醇, 以 3-苯基-2-丁烯酸乙酯和联硼酸酯为模版底物进行了配体的筛选. 结果发现, 当用  $(R,R)$ -QuinoxP\* (**L4**) 配体时, 反应可以以 83% 的转

化率和 93% 的  $ee$  值得到硼化产物; 而当配体筛选到  $(S,S)$ -MeDuphos (**L6**) 配体时, 可以以 100% 的转化率和 93% 的  $ee$  值得到硼化产物. 由此, 作者选择了  $(S,S)$ -MeDuphos (**L6**) 作为反应的配体, 来考察反应的普适性, 结果发现, 反应具有很好的产率和  $ee$  值. 对于  $\alpha,\beta$ -不饱和酮类底物, 虽然反应产率很优秀但对映选择性一般(Scheme 7).

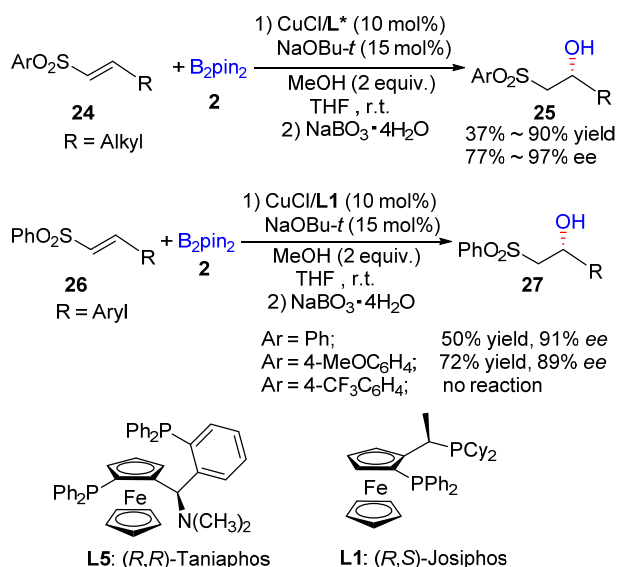


图式 7 铜催化的  $\beta,\beta$ -二取代的  $\alpha,\beta$ -不饱和化合物的不对称共轭硼化反应

Scheme 7 Cu-catalyzed asymmetric conjugate borylation of  $\beta,\beta$ -disubstituted  $\alpha,\beta$ -unsaturated compounds

2011 年, Carretero 小组<sup>[22]</sup>首次实现了一价铜催化的  $\alpha,\beta$ -不饱和酮的不对称硼化反应, 成功地将该反应底物类型, 由酯、酮、腈类等拓展到酮类. 起初为了探索反应的可能性, 作者以氯化亚铜为催化剂, 消旋的 Binap 为配体, 叔丁醇钠为碱, 甲醇为添加剂, 四氢呋喃为溶剂在常温下, 对几种  $\alpha,\beta$ -不饱和酮与联硼酸酯的反应活性进行了研究. 作者偶然发现, 当以常规加料顺序进行反应时, 反应产率较低且需要反应时间较长; 而当把加料顺序改变后, 即将铜盐、配体、碱跟底物和联硼酸酯加入到溶剂中混合搅拌后再加入甲醇, 反应时间大大缩短, 同时反应产率得到很大提升, 极大提高了反应活性. 据此, 作者又进行了不对称反应研究. 他们发现  $(R,S)$ -josiphos (**L1**) 和  $(R,R)$ -Taniaphos (**L5**) 可以让反应以优秀

的产率和选择性完成转化. 绝大多数底物都能以较高的产率和 *ee* 值得到了目标产物; 在这一过程中作者也发现, 当  $\beta$  位供电子芳基取代基时, 反应有较高活性, 但是当取代基为吸电子芳基取代基时, 反应活性较低. Carretero 小组成功地将  $\alpha,\beta$ -不饱和化合物的不对称硼化反应的底物类型拓展到砜类, 进一步拓宽了反应的实用性, 丰富了铜催化的  $\alpha,\beta$ -不饱和化合物的不对称硼化反应 (Scheme 8).

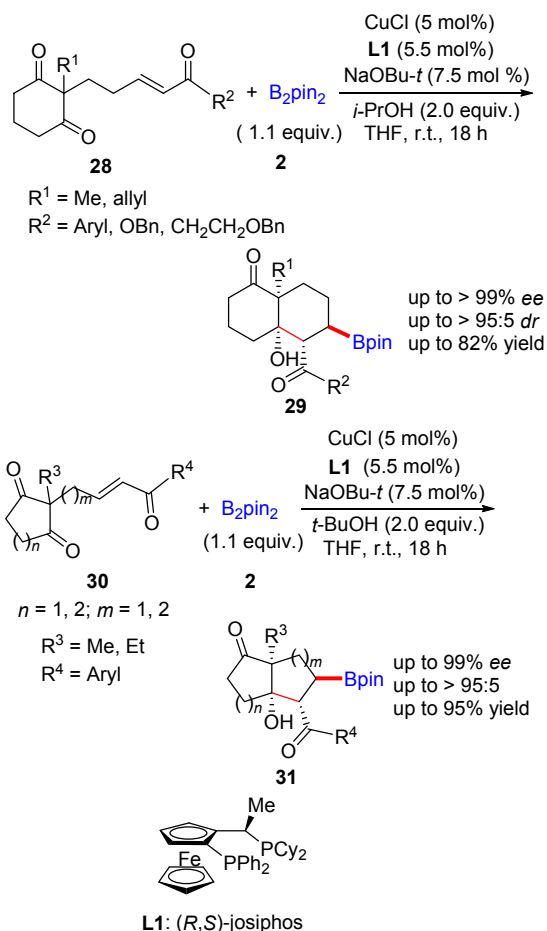


图式 8 铜催化的  $\alpha,\beta$ -不饱和砜的不对称共轭硼化反应

**Scheme 8** Cu-catalyzed asymmetric conjugate borylation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated sulphones

2012 年, Lam 小组<sup>[23]</sup>报道了一价铜催化的具有二酮结构的  $\alpha,\beta$ -不饱和酮的不对称硼化串联 aldol 环化反应, 成功构建了具有四个手性中心的双环骨架分子. 他们在氯化亚铜、叔丁醇钠、四氢呋喃、联硼酸酯存在的条件下, 筛选了不同配体对二酮结构的  $\alpha,\beta$ -不饱和酮不对称硼化环化反应的影响, 发现了硼化产物和硼化后继续发生 aldol 环化反应的产物. 而当使用 (*R,S*)-josiphos (**L1**) 配体时, 硼化环化产物比例达到 93%, 且 *ee* 值达到 85%. 而当调整反应浓度并添加异丙醇后, 产物 *ee* 值增加到 94%, 环化产物比例也高达 87%. 基于此最优条件, 作者对反应底物进行了拓展, 大部分转化作者都可以以良好的产率、优秀的 *ee* 值和大于 95:5 的 *dr* 值得到环化产物, 但也有部分产物 *dr* 值较低, 作者认为发生 aldol 环化反应的烯醇铜中间体的顺反构型可能是影响此结果的原因. Lam 小组的工作展示了研究铜催化  $\alpha,\beta$ -不饱和化合物的不对称硼化串联反应的新思路, 并为合成具有双环骨架的手性硼化物提供了新方法 (Scheme 9).

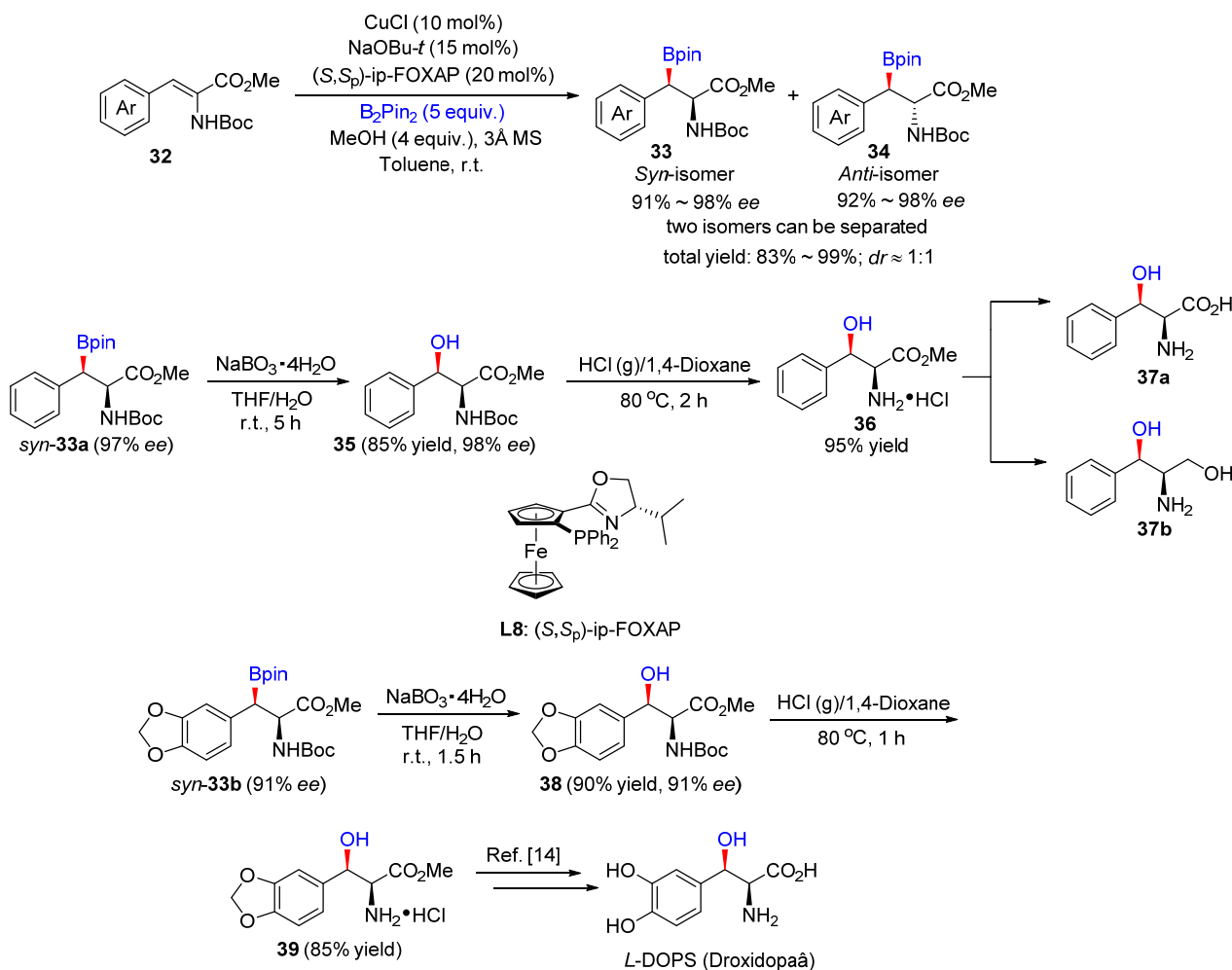
2014 年, 林国强小组<sup>[24]</sup>发表了关于一价铜催化的  $\alpha,\beta$ -不饱和氨基酸衍生物的不对称硼化反应. 不同于



图式 9 铜催化的不对称硼化串联 aldol 环化反应

**Scheme 9** Cu-Catalyzed tandem asymmetric conjugate borylation and aldol cyclization reaction

之前报道的  $\beta$  位单取代或二取代的  $\alpha,\beta$ -不饱和化合物的硼化反应, 作者首次实现了  $\beta$ -取代脱氢氨基酸衍生物的硼化反应, 这在一定程度上也弥补了之前研究  $\alpha$  位取代基较少, 或仅为  $\alpha$ -甲基时反应选择性较低的空白. 他们以  $\beta$ -苯基- $\alpha$ -脱氢氨基酸甲酯为底物, 在氯化亚铜、叔丁醇钠、甲醇和联硼酸酯存在的条件下, 发现在甲苯中当使用 (*S,S*)-ip-FOXAP (**L8**) 配体时, 分别以 96% 和 95% 的 *ee* 值得到了顺式和反式硼化产物, 两种产物 *dr* 值约为 1:1, 但可以通过简单的柱层析进行分离. 当联硼酸酯的量增加为 5 equiv. 时, 反应可以以大于 99% 的总收率, 分别以 97% 和 96% 的 *ee* 值得到了顺式和反式硼化产物. 并且不同  $\alpha,\beta$ -不饱和氨基酸衍生物均能以优秀的产率和选择性完成转化. 随后作者对硼化产物进行了一系列的转化, 成功地获得了相应的氨基酸和氨基醇. 林国强小组将  $\beta$ -取代  $\alpha$ -脱氢氨基类  $\alpha,\beta$ -不饱和氨基酸衍生物引入到反应中, 进一步丰富了  $\alpha,\beta$ -不饱和化合物的不对称硼化反应, 为合成含有手性硼酸酯的  $\alpha$ -氨基酸提供了新的方法学 (Scheme 10).



图式 10 铜催化的  $\alpha,\beta$ -不饱和氨基酸衍生物的不对称硼共轭硼化反应

Scheme 10 Cu-catalyzed asymmetric conjugate borylation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated amino acid derivatives

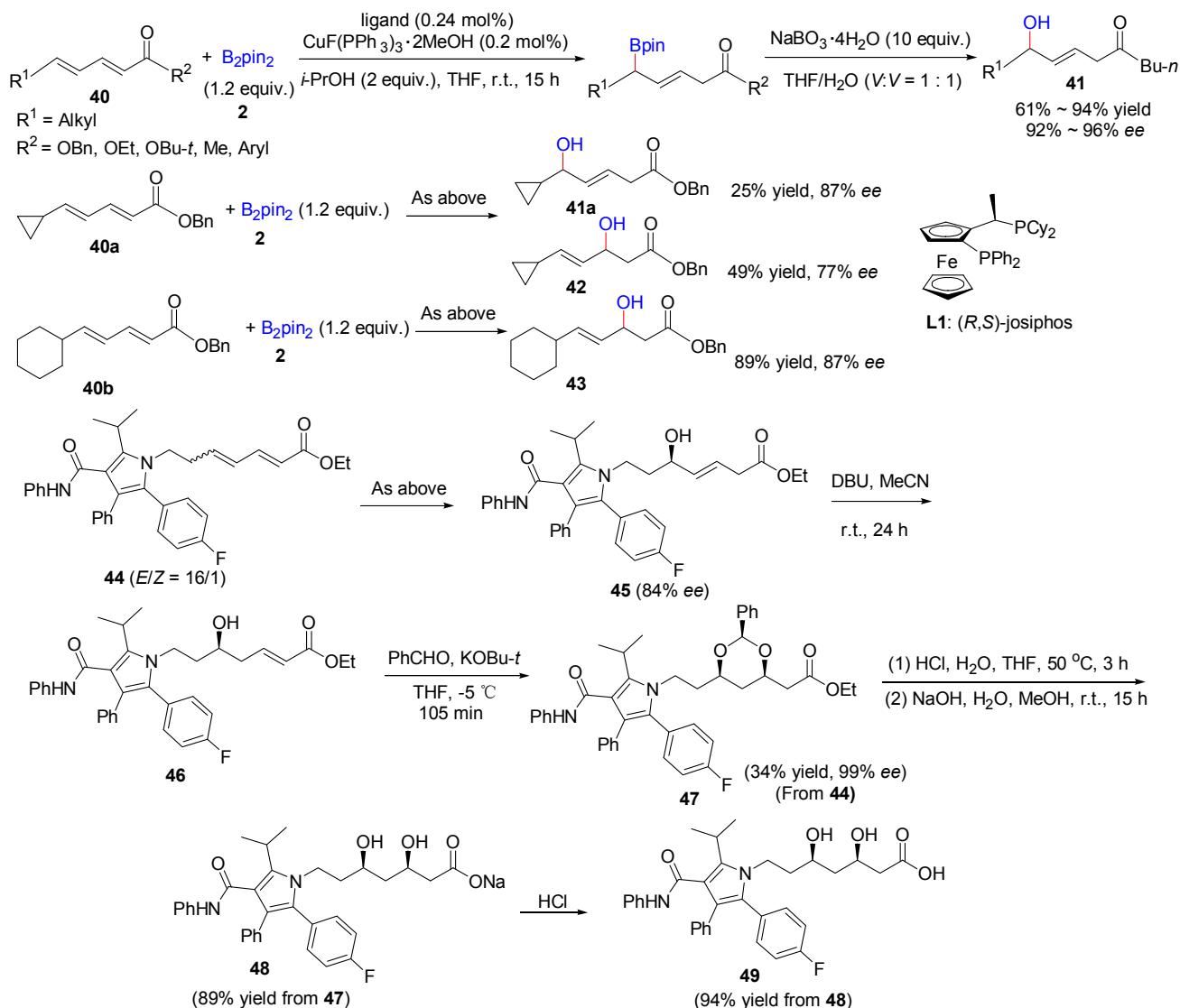
同年, Lam 小组<sup>[25]</sup>报道了铜催化的 1,6-共轭硼化反应的文章. 文中以  $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -不饱和二烯酮或酯为底物, 以手性膦配体 (*R,S*)-josiphos (L1) 为配体,  $\text{CuF}(\text{PPh}_3)_2 \cdot 2\text{MeOH}$  为铜源, 异丙醇为质子源, 在四氢呋喃中高选择性的实现了 1,6-加成而非 1,4-加成, 并有较高的产率和优秀的 *ee* 值. 即使  $\beta$  位的没有定位基团, 1,6-加成也是有很高的选择性. 作者还发现  $\delta$  位取代基对反应的区域选择性有很大的影响, 当  $\delta$  为取代基为甲基、乙基或其他位阻较小的基团时, 1,6-加成与 1,4-加成的比例大于等于 19 : 1; 而当  $\delta$  位为环丙基或环己基等位阻较大的基团时, 反应以 1,4-加成为主. 随后他们将反应规模扩大, 反应仍然以高选择性和产率获得了 1,6-硼化反应底物. 利用此方法, 作者成功合成了降血脂药阿托伐他汀, 表明了该方法学潜在的应用价值 (Scheme 11).

## 2 氮杂卡宾配体诱导的不对称硼化反应

2009 年, Fernandez 小组<sup>[26]</sup>用手性铜卡宾物种

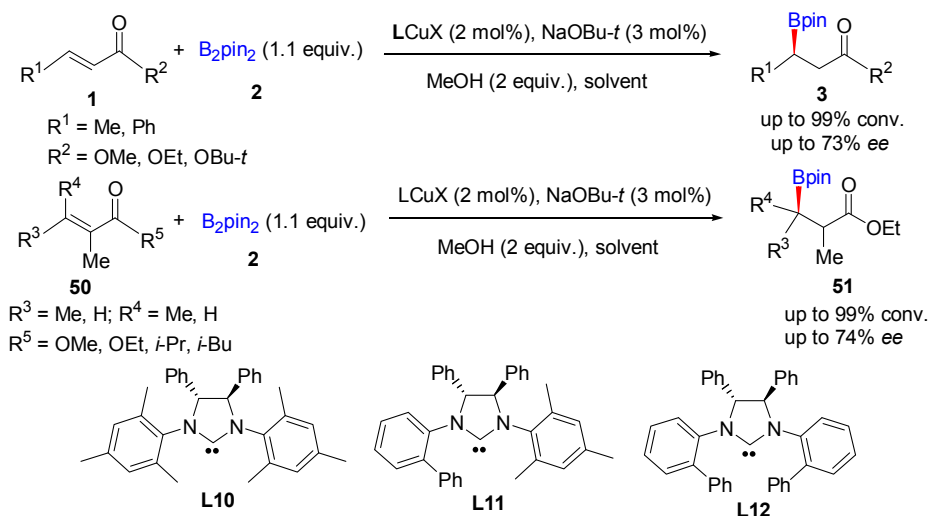
$[(\text{NHC})\text{Cu}(\text{NCCH}_3)]\text{BF}_4$  为催化剂, 在叔丁醇钠存在的条件下, 常温下于四氢呋喃中成功实现了  $\beta$  取代的  $\alpha,\beta$ -不饱和酯及醛的不对称硼化反应, 并取得了几乎定量的产率和良好的选择性. 他们发现当把叔丁醇钠换成氯化钠、醋酸钠或甲醇钠时, 对反应的选择性几乎没有影响, 仅仅是降低反应的转化率; 并且当反应溶剂由四氢呋喃换为甲苯时, 对反应的产率转化率和选择性的影响也较小. 同时, 他们用  $(\text{NHC})\text{CuCl}$  在相同条件下也实现了  $\alpha,\beta$  取代的  $\alpha,\beta$ -不饱和酯的不对称硼化反应, 取得了定量的产率, 而且顺式构型产物具有良好的 *ee* 值. 尽管反应没有完美地实现不对称催化, 但卡宾配体在  $\alpha,\beta$ -不饱和化合物的不对称硼化反应中的手性诱导作用已被大家所认知 (Scheme 12).

2010 年, Hoveyda 小组<sup>[27]</sup>报道了手性铜卡宾复合物催化的非环状三取代  $\alpha,\beta$ -不饱和酮、酯和硫酯的不对称硼化反应. 他们经过对咪唑啉盐的筛选, 确定了卡宾配体 L13 与氯化亚铜组成的铜卡宾配体复合物, 对反应的



图式 11 铜催化的不对称 1,6-共轭硼化反应

Scheme 11 Cu-catalyzed asymmetric 1,6-conjugate borylation reaction

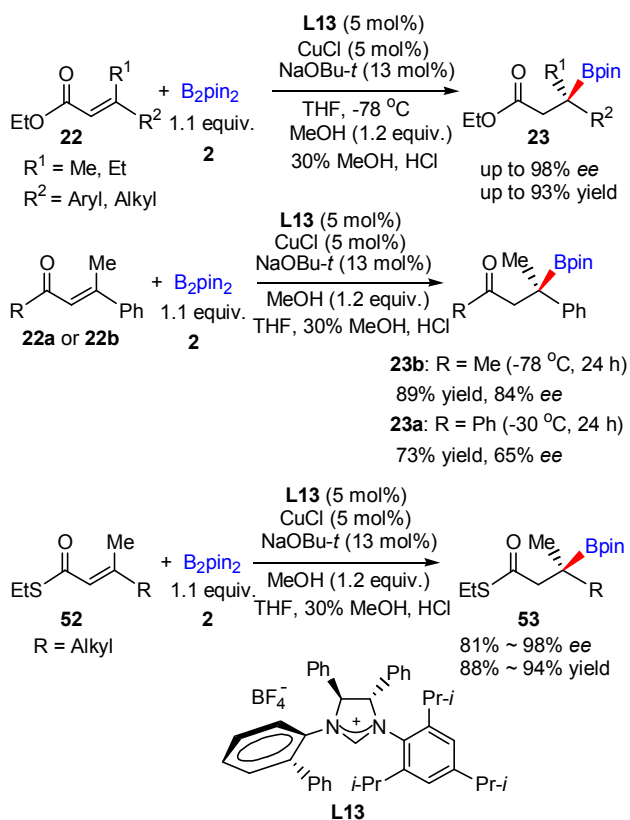


图式 12 铜卡宾催化的  $\alpha,\beta$ -不饱和化合物的不对称共轭硼化反应

Scheme 12 Cu/carbene-catalyzed asymmetric conjugate borylation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated compounds



催化具有最好效果. 他们还发现在  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  用酸化的甲醇淬灭反应, 能够更好地完成反应. 随后他们对反应底物进行了拓展, 首先是三取代的共轭烯酯, 当  $\beta$  位是甲基和芳香基团时, 大多数芳香基团底物, 获得了较好的  $ee$  值和产率, 但当芳香基团是邻甲基苯基时, 只有 31% 的收率和 6% 的  $ee$  值. 当  $\beta$  位甲基换为乙基时, 反应也有很好的收率和  $ee$  值. 但是甲基替换为位阻大的异丙基时, 因为不利于铜硼物种的加成, 仅以很低的收率得到了产物. 所以作者选取了  $\beta$  位是甲基及其他基团来进行接下去的底物拓展. 当  $\beta$  为甲基和非芳香基团时, 反应也取得了很好的效果. 而后无论是共轭烯酮或者共轭烯硫酯底物的拓展, 反应都得到了较好的产率和  $ee$  值. 作者还发现即使不加甲醇, 反应也可以以较好的产率和  $ee$  值得到硼化产物. Hoveyda 小组成功地将卡宾配体引入到  $\alpha,\beta$ -不饱和化合物的不对称硼化反应中, 向人们揭示了卡宾配体在此类反应中的适用性(Scheme 13).

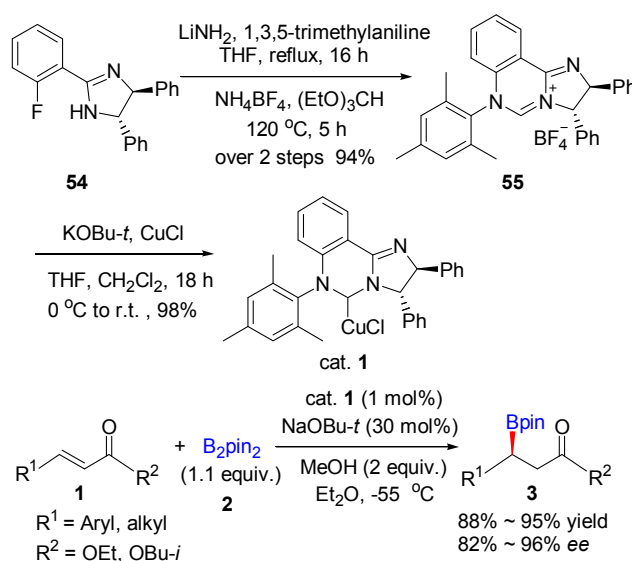


图式 13 铜/卡宾催化的  $\beta,\beta$ -二取代的  $\alpha,\beta$ -不饱和化合物的不对称共轭硼化反应

Scheme 13 Cu/Carbene-Catalyzed asymmetric conjugate borylation of  $\beta,\beta$ -disubstituted  $\alpha,\beta$ -unsaturated compounds

随后 McQuade 小组<sup>[28]</sup>利用六元环的氮杂卡宾配体成功实现了铜催化的  $\alpha,\beta$ -不饱和酯的不对称硼化反应. 他们利用卡宾前体通过两步反应, 以高达 94% 的产率得到盐 55; 然后盐 55 在叔丁醇钾存在的条件下, 与氯化亚

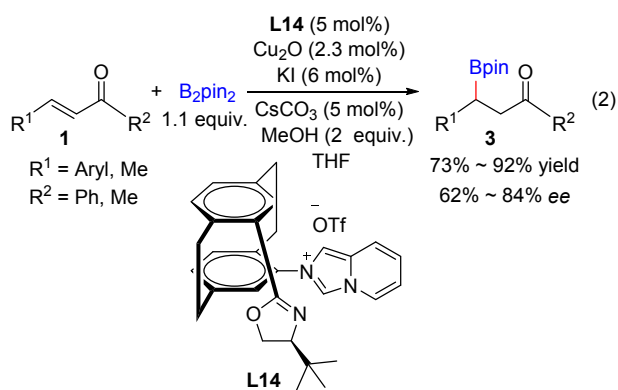
铜反应可以以高达 98% 的产率得到六元环的铜氮杂卡宾物种 cat. 1, 并应用于  $\alpha,\beta$ -不饱和酯的不对称共轭硼化反应中. 通过一系列的条件筛选, 作者以很高的产率和优秀的  $ee$  值得到了反应产物. 而且  $\beta$  位的取代基无论是烷基还是芳香基团, 均可以实现优秀的产率和选择性. 随后, 为了考察此铜卡宾物种的活性, 他们将催化剂的加入量由 10 mol% 依次调整到 1、0.1、0.01 mol%, 反应的转化率依然可以达到 99% 以上, 而且产物的  $ee$  值仅有微小的变化(由 91% 变化到 88%), 这也充分证明了此卡宾配体的高活性. McQuade 小组成功地合成了新的手性卡宾配体, 并将其成功引入到  $\alpha,\beta$ -不饱和酯的不对称硼化反应中, 丰富了卡宾配体种类(Scheme 14).



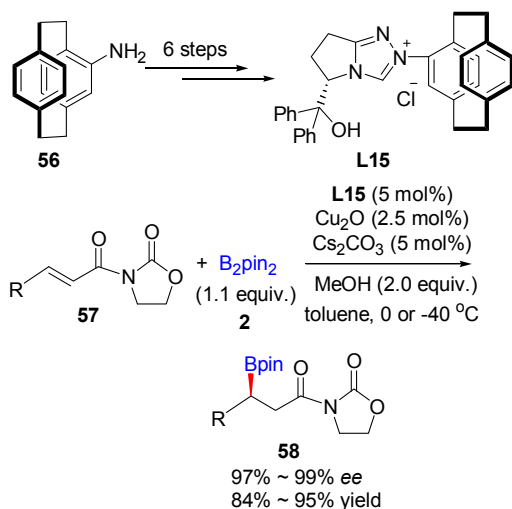
图式 14 铜/卡宾催化的  $\alpha,\beta$ -不饱和酯的不对称共轭硼化反应  
Scheme 14 Cu/carbene-catalyzed asymmetric conjugate borylation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated esters

Ma 小组<sup>[29]</sup>于 2011 年报道了铜卡宾催化的  $\alpha,\beta$ -不饱和酮的不对称硼化反应. 他们合成了几种噁唑啉卡宾配体, 并将其应用于  $\alpha,\beta$ -不饱和酮的不对称硼化反应中. 在以四氢呋喃为溶剂, 加入氧化亚铜和碘化钾, 碳酸铯为碱, 以甲醇为添加剂条件下, 成功地实现了几种  $\alpha,\beta$ -不饱和酮的硼化, 产物  $ee$  值可达 84% (Eq. 2).

接着 Ma 小组<sup>[30]</sup>又以 4-氨基[2.2]对环番为手性源, 经过六步反应成功合成了新颖的手性三氮唑卡宾配体 L15. 随后他们以  $\alpha,\beta$ -不饱和酰亚胺类底物为模板, 对卡宾配体性能进行了测试. 结果发现, 当氧化亚铜和卡宾配体 L15 在甲苯中形成复合物后, 加入碳酸铯、联硼酸酯、模板底物和甲醇,  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  条件下他们以 92% 的产率和 97% 的  $ee$  值得到了硼化产物. 底物的顺利拓展, 也证明了此催化体系对不同结构的底物都具有很好的作用, 作者也以极好的产率和选择性得到硼化产物. 作者又对



反应机理进行了研究,认为铜卡宾物种与底物是 1 : 1 结合关系,也通过相关实验进行了证明. Ma 小组成功地将氧化亚铜作为催化剂引入到反应体系,同时也将碱的种类由叔丁醇钠等拓展到碳酸铯,建立了新的反应体系,不仅丰富了卡宾配体种类,拓宽了  $\alpha,\beta$ -不饱和化合物的不对称硼化反应的普适性,同时还给出了配体配位证明,使人们对此反应的理解进一步加深(Scheme 15).

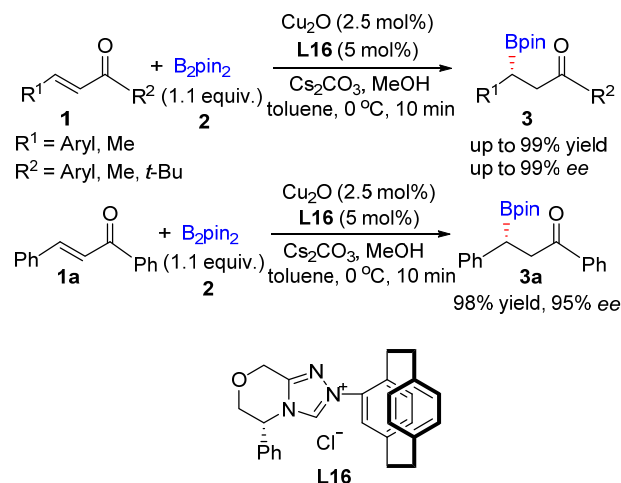


图式 15 铜/卡宾催化的  $\alpha,\beta$ -不饱和酰亚胺的不对称共轭硼化反应

Scheme 15 Cu/carbene-catalyzed asymmetric conjugate borylation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated imides

随后 2013 年, Ma 小组<sup>[31]</sup>又发表了一价铜催化的  $\alpha,\beta$ -不饱和酮的不对称硼化反应. 作者以查尔酮为模型底物, 氧化亚铜为催化剂, 碳酸铯为碱, 甲醇为添加剂, 联硼酸酯为硼化试剂, 在四氢咪喃中对卡宾配体进行了筛选, 当时用他们合成的 **L16** 配体时, 可以以 97% 产率以及 97% 的 *ee* 值得到目标产物. 而将溶剂替换为甲苯, 反应的产率和 *ee* 值分别达到 99% 以及 98%. 在反应底物的拓展中. 他们发现当  $\beta$  位取代基为芳基时, 芳基取代基的改变, 对反应结果几乎没有影响, 他们都以优秀的产率和 *ee* 值得到硼化产物. 为了进一步论证次反应

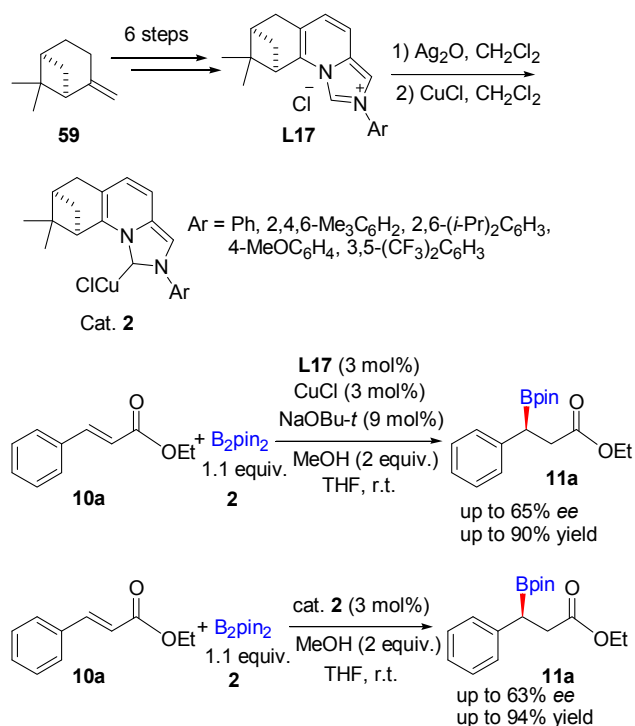
体系的实用性, 作者将反应规模扩大到克级, 并仅用 0.1 mol% 的配体, 最终在常温下, 他们以 98% 的产率和 95% 的 *ee* 值得到硼化产物. Ma 小组成功地将卡宾配体 **L16** 引入到反应中, 并且实现了克级反应底物的不对称硼化反应, 进一步增强了反应的实用性, 为手性硼化物的合成提供了可能性(Scheme 16).



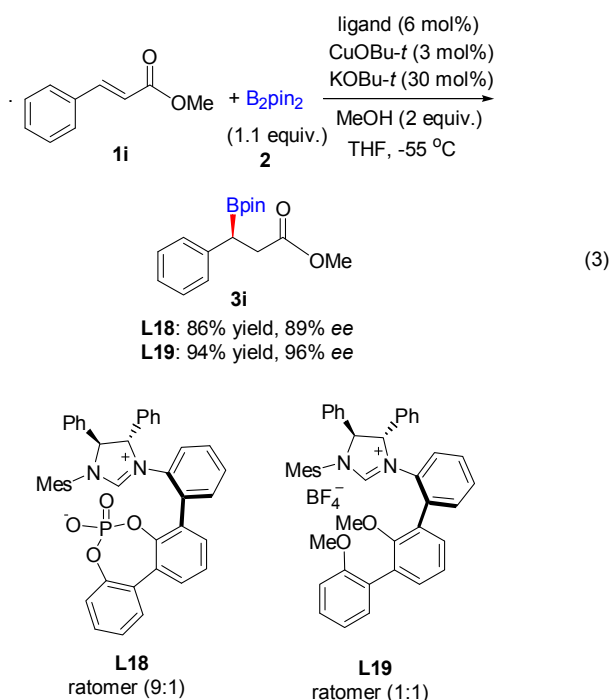
图式 16 铜/卡宾催化的  $\alpha,\beta$ -不饱和酮的不对称共轭硼化反应  
Scheme 16 Cu/carbene-catalyzed asymmetric conjugate borylation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketones

2013 年, Wang 小组<sup>[32]</sup>从  $\beta$ -蒎烯出发, 经过六步反应, 合成了四氢喹啉类卡宾配体 **L17**, 卡宾配体 **L17** 经过两步反应, 成功生成了铜卡宾物种 cat. **2**. 随后, 作者以肉桂酸乙酯的硼化加成反应考察了配体的适用性. 他们以氯化亚铜、配体 **L17** 为催化剂、在叔丁醇钠、甲醇、联硼酸酯和四氢咪喃存在的条件下, 对肉桂酸乙酯的硼化反应进行了研究, 并以较高的产率和中等的选择性得到硼化产物. 随后又以铜卡宾物种 cat. **2** 为催化剂, 在相同条件下进行反应, 发现多数情况产率和 *ee* 值多数情况都有所提升(Scheme 17).

同一年, Sawamura 小组<sup>[33]</sup>报道了一价铜与手性 NHC 配体催化的  $\alpha,\beta$ -不饱和酯的不对称硼化反应的研究结果. 他们合成了具有磷酸基团的手性 NHC 配体 **L18**, 为了研究配体中磷酸基团的作用, 也合成了卡宾配体 **L19**. 作者以肉桂酸甲酯为底物, 研究了新配体的适用性. 出乎作者预料的是, 没有磷酸基团的手性 NHC 配体 **L19**, 在以氯化亚铜为催化剂的反应体系中, 可以使反应以 96% 的 *ee* 值和 94% 的产率完成转化; 而使用具有磷酸基团的手性 NHC 配体 **L18**, 仅以 89% 的 *ee* 值和 86% 的产率得到硼化产物. 作者也使用了传统氮卡宾配体进行对比, 发现其产率和选择性都较低, 这也证明了合成的新配体的良好的催化性能. 对于磷酸基团的作用, 作者还在探索中(Eq. 3).



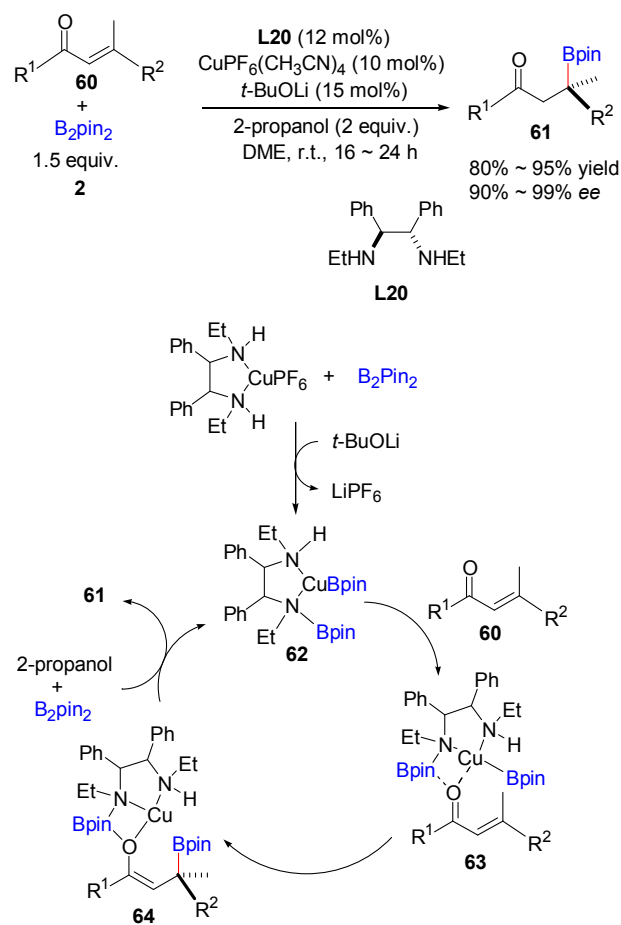
图式 17 铜/卡宾催化的  $\alpha,\beta$ -不饱和酯的不对称共轭硼化反应  
Scheme 17 Cu/carbene-catalyzed asymmetric conjugate borylation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated esters



### 3 双胺配体、亚膦酰胺配体及联二吡啶配体诱导的不对称硼化反应

2010年8月, Shibasaki 小组<sup>[34]</sup>发表了铜催化的手性二级二胺为配体的  $\alpha,\beta$ -不饱和酮的硼化加成反应的文章。文章中以  $\beta,\beta$ -二取代的共轭烯酮为底物, 在 1,2-二甲氧

基乙烷中, 以  $\text{CuPF}_6(\text{CH}_3\text{CN})_4$  为铜源, 手性二胺 **L20** 为配体, 在叔丁醇锂存在的条件下, 常温下经过 24 h 成功实现了底物的不对称硼化, 取得了良好的产率和优秀的对映选择性。作者对反应机理进行了仔细研究。他们发现二胺配体与铜原子进行了配位, 产生新的铜物种。为了进一步验证这个结果, 他们将制得的铜物种加入到底物与联硼酸酯的混合体系中, 得到了原反应结果基本类似的结果。基于此, 作者提出了可能的反应机理。Shibasaki 小组不仅将手性二级二胺配体引入到反应中, 并给出了可能的反应机理, 同时也将铜催化剂种类进一步拓展, 提高了人们对此反应的认识, 胺类配体在此反应中也开始引起了人们的研究兴趣(Scheme 18)。

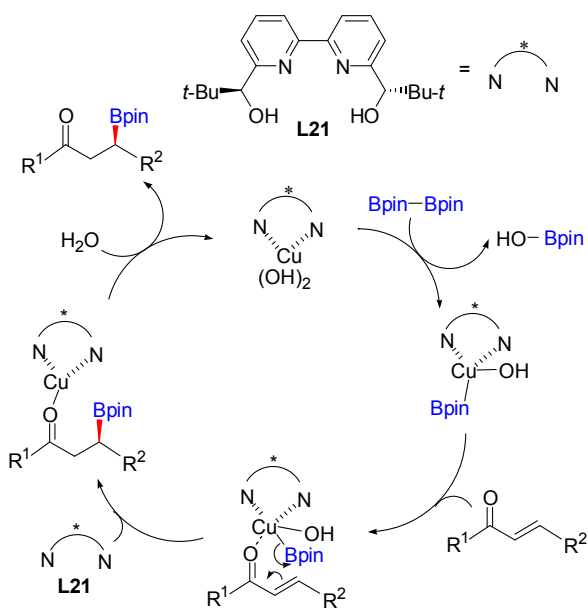
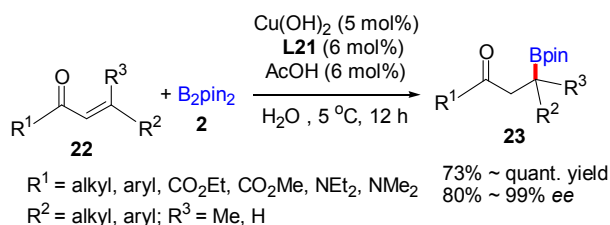


图式 18 铜/手性二胺催化的  $\alpha,\beta$ -不饱和酮的不对称共轭硼化反应

Scheme 18 Cu/chiral diamines-catalyzed asymmetric conjugate borylation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketones

2012年, Kobayashi 小组<sup>[35]</sup>报道了以水溶剂, 以廉价的氢氧化铜为催化剂的  $\alpha,\beta$ -不饱和化合物的不对称硼化反应。首先作者以查尔酮作为模板底物, 对反应的可行性进行了研究。他们在水中分别加入氢氧化铜和氢氧化锌, 然后加入二苄胺和反应物, 在常温下反应 12 h 后,

分别以 84% 和 64% 的产率得到了硼化产物. 于是作者用手性配体 **L21** 代替二苄胺, 结果在氢氧化铜的催化体系中以 81% 的 *ee* 值得到产物. 而氢氧化锌的选择性较差, 仅有 47% 的 *ee* 值. 接着作者对反应条件进行了考察, 发现反应在有机溶剂中是无法发生的, 而当在反应中加入添加剂乙酸时, 在水、氢氧化铜、**L21** 存在的条件下, 可以以 95% 的产率和 99% 的 *ee* 值得到查尔酮的硼化产物. 基于此结果, 作者对反应的普适性进行了考察, 发现反应体系对  $\alpha,\beta$ -不饱和酮、酯和酰胺都有很好的催化活性, 作者均以优秀的产率和 *ee* 值得到了反应产物. 同时, 基于一价铜不能存在于水中的事实, 作者也给出了反应的可能的机理. Kobayashi 小组为  $\alpha,\beta$ -不饱和化合物的不对称硼化反应开创了一个新的反应体系, 水作为溶剂不仅使反应的实用性得到增强, 而且极大提高了反应的可操作性, 同时二价的铜盐作为催化剂, 使反应更加经济 (Scheme 19).

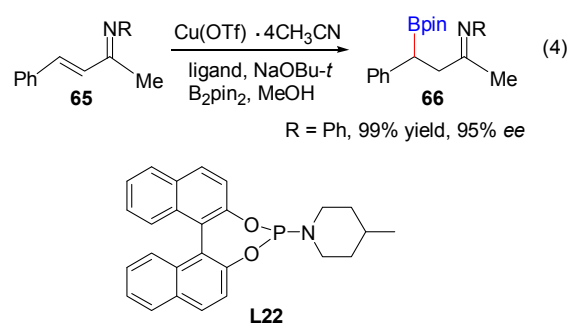


图式 19 水相中铜催化的  $\alpha,\beta$ -不饱和化合物的不对称共轭硼化反应

Scheme 19 Cu-catalyzed asymmetric conjugate borylation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated compounds in water

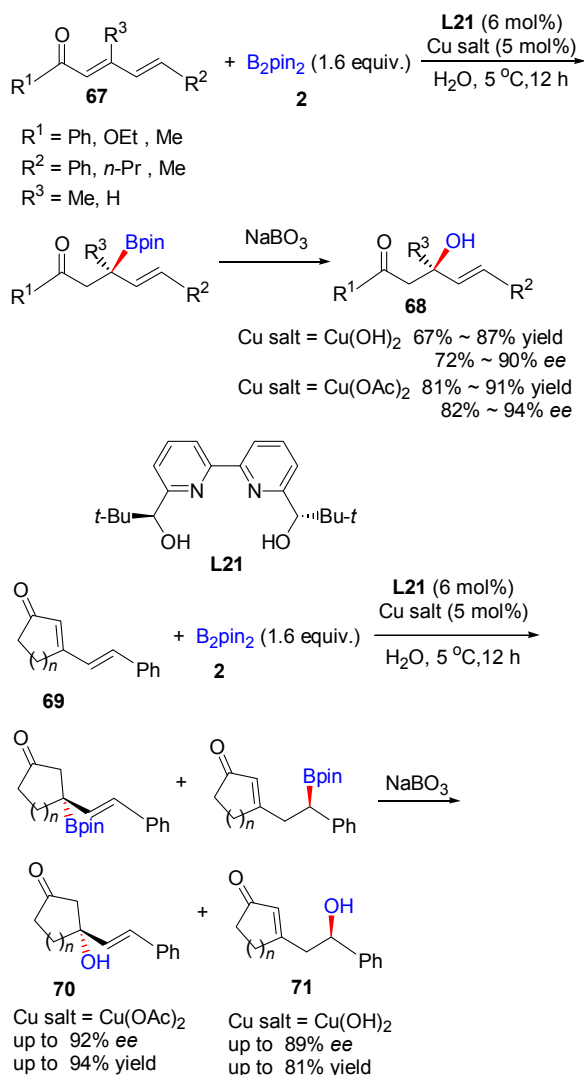
同年, Fernández 小组<sup>[36]</sup>利用一价铜催化剂成功实现了  $\alpha,\beta$ -不饱和亚胺类化合物的不对称硼化反应, 采用的

是易得的单配位的手性亚膦酰胺和亚磷酸盐配体, 作者利用包含 32 种手性亚膦酰胺和亚磷酸盐配体的配体库, 在  $\text{Cu}(\text{OTf})\cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ 、叔丁醇钠、甲醇和联硼酸酯存在的条件下, 分别对  $\alpha,\beta$ -不饱和酯、醛和腈类化合物的不对称硼化反应进行了研究, 这些反应都具有良好到优秀的收率, 但是对映选择性却很低. 随后作者对  $\alpha,\beta$ -不饱和亚胺类化合物的硼化反应进行了研究, 他们选取了结果比较好的配体, 对反应进行了尝试. 令人惊喜的是, 他们以超过 90% 的产率和优秀的 *ee* 值得到了产物. Fernández 小组将组合化学技术与具体问题相结合, 快速有效地实现了反应的研究, 为人们对反应的研究提供了新方法. 同时新配体和新底物的利用, 拓宽了  $\alpha,\beta$ -不饱和化合物的不对称硼化反应 (Eq. 4).



Kobayashi 小组<sup>[37]</sup>在 2013 年报道了二价铜催化的  $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -不饱和二烯酮的 1,4-加成反应和 1,6-加成反应. 他们首先考察了链状不饱和二烯酮底物, 在水、配体 **L21** 和联硼酸酯存在的条件下, 分别使用氢氧化铜、醋酸铜、氯化铜、硫酸铜和三氟乙酸铜五种二价铜盐作为催化剂, 对反应进行了研究, 均只得到了 1,4-加成产物 (Scheme 24). 当使用醋酸铜时, 可以以优秀的产率和 *ee* 值得到产物; 而当使用氢氧化铜时, 仅以良好的产率和 *ee* 值得到产物, 但在反应体系加入醋酸后, 同样以优秀的产率和 *ee* 值得到了 1,4-加成产物; 而使用其他三种催化剂时, 反应选择性都较差. 随后以相同的条件, 作者对环状二烯酮类底物进行了反应的尝试, 结果却有所不同. 当催化剂组成为氢氧化铜和 **L21** 时, 发现产物以 1,6-加成反应产物为主, 反应有良好的产率和选择性; 而当催化剂由醋酸铜或醋酸铜和乙酸与 **L21** 组成时, 反应产物以 1,4-加成反应产物为主, 反应有较高的产率和选择性. 他们还通过过滤试验, 发现当使用氢氧化铜时, 反应体系是多相催化, 而当使用醋酸铜时反应体系是均相催化. 这种不同可能导致了配体 **L21** 与氢氧化铜二聚体、底物进行了三配位, 进而以 1,6-加成为主; 而醋酸铜与 **L21**、联硼酸酯形成了 (pin)B-Cu(OAc)-**L21** 物种, 更容易进行 1,4-加成.





图式 20 铜催化的  $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -不饱和二烯酮的 1,4-共轭加成和 1,6-共轭加成反应

Scheme 24 Cu-catalyzed asymmetric 1,4- and 1,6-conjugate borylation of  $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -unsaturated dienones

## 4 结论与展望

有机合成化学家利用铜催化剂在不同配体的诱导下,成功实现了一系列  $\alpha,\beta$ -不饱和化合物的不对称硼化反应,并对反应机理进行了研究,取得了一系列进展。同时各类铜催化的  $\alpha,\beta$ -不饱和化合物的不对称共轭硼化反应的研究,为合成各类手性硼化物提供了新的方法学。我们相信,在铜催化的  $\alpha,\beta$ -不饱和化合物的不对称硼化反应中,寻找原料易得、容易制备的廉价手性配体,拓展  $\alpha,\beta$ -不饱和化合物的物质种类以及高效且环境友好的催化体系,将是今后未来发展的方向。

## References

[1] (a) Crudden, C. M.; Glasspoole, B. W.; Lata, C. J. *Chem. Commun.* **2009**, 45, 6704.

(b) Yang, J.; Deng, M.; Yu, T. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, 33, 693 (in Chinese).

(杨军, 邓敏智, 于涛, 有机化学, **2013**, 33, 693.)

- [2] Imao, D.; Glasspoole, B. W.; Laberge, V. S.; Crudden, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 5024.
- [3] (a) Lawson, Y. G.; Lesley, M. J. G.; Marder, T. B.; Norman, N. C.; Rice, C. R. *Chem. Commun.* **1997**, 2051.  
 (b) Ali, H. A.; Goldberg, I.; Srebnik, M. *Organometallics* **2001**, 20, 3962.
- [4] Kabalka, G. W.; Das, B. C.; Das, S. *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 2323.
- [5] (a) Takahashi, K.; Ishiyama, T.; Miyaura, N. *Chem. Lett.* **2000**, 982.  
 (b) Takahashi, K.; Ishiyama, T.; Miyaura, N. *J. Organomet. Chem.* **2001**, 625, 47.  
 (c) Mun, S.; Lee, J.-E.; Yun, J. *Org. Lett.* **2006**, 8, 4887.  
 (d) Lee, J.-E.; Kwon, J.; Yun, J. *Chem. Commun.* **2008**, 733.  
 (e) Chea, H.; Sim, H.-S.; Yun, J. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 855.  
 (f) Gao, M.; Thorpe, S. B.; Santos, W. L. *Org. Lett.* **2009**, 11, 3478.
- [6] Hirano, K.; Yorimitsu, H.; Oshima, K. *Org. Lett.* **2007**, 9, 5031.
- [7] Katritzky, A. R.; Meth-Cohn, O.; Rees, C. W. *Organolithium Methods*, Academic Press, London, **1988**.
- [8] Nöth, H. In *Product Subclass 4: Metalloboranes*, Ed.: Kaufmann, D. E.; Thieme, Stuttgart, **2005**, pp. 139~178.
- [9] (a) Auten, R. W.; Kraus, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 3398.  
 (b) Williams, J. L. R.; Doty, J. C.; Grisdale, P.; Searle, J. R.; Regan, T. H.; Happ, G. P.; Maier, D. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 5153.  
 (c) Weber, L.; Schnieder, M.; Lönnecke, P. *J. Chem. Soc., Dalton-Trans.* **2001**, 3459.
- [10] (a) Köster, R.; Benedikt, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1963**, 2, 219.  
 (b) Köster, R.; Benedikt, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1964**, 3, 515.  
 (c) Parsons, T. D.; Self, J. M.; Schaad, L. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 3446.  
 (d) Gragg, B. R.; Ryschkewitsch, G. E. *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 1209.  
 (e) Blumenthal, A.; Bissinger, P.; Schmidbaur, H. *J. Organomet. Chem.* **1993**, 462, 107.  
 (f) Imamoto, T.; Hikosaka, T. *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 6753.  
 (g) Unverzagt, M.; Subramanian, G.; Hofmann, M.; von Rague Schleyer, P.; Berger, S.; Harms, K.; Massa, W.; Berndt, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, 36, 1469.
- [11] Segawa, Y.; Yamashita, M.; Nozaki, K. *Science* **2006**, 314, 113.
- [12] Ito, H.; Yamanaka, H.; Tateiwa, J.-i.; Hosomi, A. *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 6821.
- [13] Takahashi, K.; Ishiyama, T.; Miyaura, N. *Chem. Lett.* **2000**, 29, 982.
- [14] Laitar, D. S.; Müller, P.; Sadighi, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 17196.
- [15] Lee, J.-E.; Yun, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 145.
- [16] Sim, H.-S.; Feng, X.; Yun, J. *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 1939.
- [17] Zhao, H.; Dang, L.; Marder, T. B.; Lin, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 5586.
- [18] Fleming, W. J.; Müller-Bunz, H. M.; Lillo, V.; Fernández, E.; Guiry, P. J. *Org. Biomol. Chem.* **2009**, 7, 2520.
- [19] Chen, I.-H.; Yin, L.; Itano, W.; Kanai, M.; Shibasaki, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 11664.
- [20] Feng, X.; Yun, J. *Chem. Commun.* **2009**, 45, 6577.
- [21] Feng, X.; Yun, J. *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 13609.
- [22] Moure, A. L.; Arrayás, R. G.; Carretero, J. C. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 6701.
- [23] Burns, A. R.; González, J. S.; Lam, H. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, 51, 10827.
- [24] He, Z.-T.; Zhao, Y.-S.; Tian, P.; Wang, C.-C.; Dong, H.-Q.; Lin,

- G.-Q. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1426.
- [25] Luo, Y.; Roy, I. D.; Madec, A. G. E.; Lam, H. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 4186.
- [26] Lillo, V.; Prieto, A.; Bonet, A.; Díaz-Requejo, M. M.; Ramírez, J.; Pérez, P. J.; Fernández, E. *Organometallics* **2009**, *28*, 659.
- [27] O'Brien, J. M.; Lee, K.-s.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10630.
- [28] Park, J. K.; Lackey, H. H.; Rexford, M. D.; Kovnir, K.; Shatruck, M.; McQuade, D. T. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 5008.
- [29] Hong, B.; Ma, Y.; Zhao, L.; Duan, W.; He, F.; Song, C. *Tetrahedron: Asymmetry* **2011**, *22*, 1055.
- [30] Zhao, L.; Ma, Y.; Duan, W.; He, F.; Chen, J.; Song, C. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 5780.
- [31] Zhao, L.; Ma, Y.; He, F.; Duan, W.; Chen, J.; Song, C. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 1677.
- [32] Zhang, J.-L.; Chen, L.-A.; Xu, R.-B.; Wang, C.-F.; Ruan, Y.-P.; Wang, A.-E.; Huang, P.-Q. *Tetrahedron: Asymmetry* **2013**, *24*, 492.
- [33] Iwai, T.; Akiyama, Y.; Sawamura, M. *Tetrahedron: Asymmetry* **2013**, *24*, 729.
- [34] Chen, I.-H.; Kanai, M.; Shibasaki, M. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4098.
- [35] Kobayashi, S.; Xu, P.; Endo, T.; Ueno, M.; Kitanosono, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 12763.
- [36] Sole, C.; Bonet, A.; de Vries, A. H. M.; de Vries, J. G.; Lefort, L.; Gulyás, H.; Fernández, E. *Organometallics* **2012**, *31*, 7855.
- [37] Kitanosono, T.; Xu, P.; Kobayashi, S. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 8184.

(Cheng, F.)