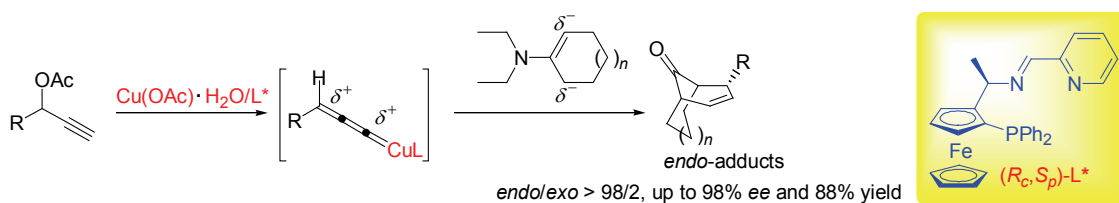


一种构建手性双环[n.3.1]骨架的新方法: Cu-催化炔丙醇酯与环状烯胺的 不对称[3+3]环加成反应

J. Am. Chem. Soc. **2012**, *134*, 9585~9588

手性双环[n.3.1]骨架是许多活性天然产物及其代谢物的核心结构. 但这类化合物的不对称合成极具挑战性, 特别是利用不对称催化的方法, 目前还鲜有成功的例子. 中国科学院大连化学物理研究所胡向平等利用亚丙二烯金属配合物的 C_α 和 C_γ 亲电性, 设计了由炔丙醇酯与环状烯胺在 $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 催化下通过[3+3]环加成反应来构建手性双环[n.3.1]骨架的新途径. 在自主发展的手性三齿 P,N,N-配体的存在下, 该方法在温和的反应条件下, 高收率、高立体选择性地得到了 *endo*-型双环[n.3.1]化合物, 非对映选择性 >98/2, 对映选择性最高达 98% *ee*. 该研究为手性双环[n.3.1]骨架的构建提供了一个高效的新方法.



一种简易并联法制备三氟乙基化炔烃

Angew. Chem. Int. Ed. **2012**, *51*, 6227~6230

由于氟原子或含氟基团的独特性, 将其引入到有机分子中可改变母体化合物的物化及生物性能, 近年来含氟化合物的研究备受化学家的青睐. 三氟乙胺盐酸盐是一种廉价易得的含氟合成砌块, 近年研究多集中在基于酸性和水参与条件下的原位反应上, 而对酸或水敏感的反应却鲜有报道. 天津大学化学系马军安教授课题组以三氟乙胺盐酸盐为反应原料, 通过调控制备三氟重氮乙烷气体, 并经惰性气体稀释后, 连续导入多个并联反应器, 在碘化亚铜催化下, 可高效快速合成三氟乙基炔烃, 底物适用范围较广(24个底物, 收率高达 96%), 单炔烃、双炔烃及烯炔烃都能取得很好的效果; 方法简单, 无需另外添加碱和配体; 采用尾气捕捉装置实现了三氟重氮乙烷气体的循环利用, 降低了原料的用量; 同时, 偶联产物是非常有用的含氟中间体, 可方便转化成用其它方法不易合成的含氟化合物; 并通过标记实验和理论计算方法, 为铜催化下炔烃与重氮化合物偶联反应是经过卡宾对 $C_{sp}-H$ 的协同插入机理提供了实验和理论证明.

