无过渡金属参与下 Selectfluor 作为“无氟”官能化试剂在有机合成中的应用

孔瑶蕾 孙晓彤 翁建全*

(浙江工业大学化学工程学院 杭州 310014)

摘要 Selectfluor 是一种性能优越的商品化的亲电氟化试剂, 广泛应用于氟化反应中. 近年来 Selectfluor 作为“无氟”官能化试剂在有机合成中得到较广泛的应用, 尤其是利用 Selectfluor 与过渡金属的协同催化体系催化反应, 取得了较大的进展. 然而, 该催化体系存在过渡金属价格昂贵、污染环境等问题. 因此, Selectfluor 作为“无氟”官能化试剂在无过渡金属参与下的应用受到越来越多的关注. 根据反应类型综述了无过渡金属参与下 Selectfluor 作为“无氟”官能化试剂在有机合成中的应用, 并对其前景进行了展望.

关键词 Selectfluor; “无氟”官能化试剂; 无过渡金属; 有机合成

Selectfluor as “Fluorine-Free” Functional Reagent Applied to Organic Synthesis under Transition Metal-Free Conditions

Kong, Yaolei Sun, Xiaotong Weng, Jianquan*

(College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014)

Abstract Selectfluor, a commercial electrophilic fluorination reagent with superior performance, is widely used in fluorination reactions. In recent years, Selectfluor has also been widely applied as “fluorine-free” functional reagent in organic synthesis. Especially the application of Selectfluor/transition metals synergetic catalytic system has made great progress. However, this catalytic system has some disadvantages, such as the use of expensive transition metals and environmental unfriendliness. Therefore, more and more attention has been paid to the application of Selectfluor as “fluorine-free” functional reagent under transition metal-free conditions. In this paper, classified by the type of reactions, the research progress of Selectfluor as a “fluorine-free” functional reagent in organic synthesis under transition metal-free conditions is reviewed, and their future outlook is also discussed.

Keywords Selectfluor; “fluorine-free” functional reagent; transition metal-free; organic synthesis

Selectfluor^[1], 即 1-氯甲基-4-氟-1,4-二氮杂双环 [2.2.2] 辛烷二(四氟硼酸)盐, 简称为 F-TEDA-BF₄ (Scheme 1), 是目前应用最广泛的商品化亲电氟化试剂之一^[2-8]. 它是一种非常稳定且不易受潮的结晶固体, 热稳定温度高达 195 °C, 可溶于乙腈、N,N-二甲基甲酰胺和水等极性溶剂, 具有高反应活性、安全、低毒等优点.

图式 1 Selectfluor 的化学结构式

Scheme 1 Chemical structure of Selectfluor

近年来, Selectfluor 作为“无氟”官能化试剂的应用越来越受到科研工作者的关注和研究. 2011 年, Stavber 课题组^[9]从过渡金属催化的氧化偶联、缩合反应、区域选择性开环等方面对其进行了综述. 随后, 杨科课题组^[10]按 Selectfluor 的化学性质进行了分类, 从它作为过渡金属氧化剂、氟阳离子引发剂和自由基引发剂三种角度进行了归纳. Waser^[11]、Pozo^[12]和祝诗发课题组^[13]分别总结了 Au/Selectfluor 催化系统在有机合成中的应用的反应实例. 从以上综述可以看出, Selectfluor 与 Au^[14]、Ag^[15-16]、Cu^[17-18]、Fe^[19]、Mn^[20]、Pd^[21]等过渡金属相搭配的催化体系取得了较大的进展. 但是, 过渡金属通常

* Corresponding author. E-mail: jqweng@zjut.edu.cn

Received April 2, 2020; revised May 13, 2020; published online June 11, 2020.

Project supported by the Natural Science Foundation of Zhejiang Province (No. LY17C140003).

浙江省自然科学基金(No. LY17C140003)资助项目.

价格昂贵、有一定的毒性和潜在的环境污染,使得 Selectfluor 与过渡金属的协同催化体系在应用上受到一定的限制. 因此,在无过渡金属参与条件下, Selectfluor 在有机合成中的应用越来越受到研究者的关注. 根据反应类型的不同,结合近几年来文献报道的各种催化体系以及反应底物,对无过渡金属参与下 Selectfluor 作为“无氟”官能化试剂在有机合成中的应用进行了简单的概述,并对其代表性反应机理进行了讨论.

1 氧化偶联反应

在氧化偶联领域中, Selectfluor 通常作为氧化剂、氢原子转移(HAT)试剂、氟阳离子引发剂等,在加热或可见光条件下构建新的化学键,该类反应在很多有机合成中得到报道.

1.1 C—C 偶联

2011 年, Daniels 等^[22]报道了一种由 Selectfluor 介导的叔胺烯丙基化的新方法(Eq. 1). 叔胺 **1** 在 Selectfluor 的氧化作用下递送亚胺离子, 然后被亲核试剂 **2** 淬灭得到化合物 **3**. 该方法适用于各种缺电子的叔胺, 同时证明 Selectfluor 作为氧化剂可应用于新型 Mannich 反应形成 C—C 键的工艺中. 但是不同底物所需碱的种类也不同, 且对应产物产率差别较大.

2015 年, 周宏伟课题组^[23]在 Selectfluor 促进下通过分子内交叉偶联合成了多环骨架结构. 反应在二氯甲烷(DCM)溶剂中、氮气氛围下室温进行. 当杂环取代肉桂基部分时, 反应条件则为氮气、80 °C、甲苯溶剂(Scheme 2). 推测其反应机理: 首先, 化合物 **7** 中炔丙胺部分的氮进攻 Selectfluor, 生成氟亚胺化合物 **7a**. 该化合物经过第一个环化反应生成中间体 **7b**. **7b** 失去一个氢质子后生成中间体 **7c**. 然后, **7c** 经过 6 π 电环化反应得到不稳定中间体 **7d**, 随后迅速芳构化消除氟化氢生成最终产物 **8** (Scheme 3). 该方法通过环化交叉偶联得到了一系列产率良好的复杂化合物, 为合成具有多环骨架结构化合物开辟了绿色高效的路线.

2019 年, 雷爱文课题组^[24–25]以 Selectfluor 为光敏剂, 三氟乙酸(TFA)为添加剂, 先后报道了可见光诱导下杂芳烃和环烷烃、醚、醇等化合物的交叉脱氢偶联反应(Scheme 4). 该方法具有优异的步骤经济性和原子经济性, 且区域选择性良好. 其中, Selectfluor 同时作为氢原子转移试剂促使醇 α -C—H 官能化的反应, 为杂环中

图式 2 Selectfluor 促进下多环骨架的合成

Scheme 2 Selectfluor-promoted synthesis of polycyclic skeletons

图式 3 Selectfluor 促进下多环骨架的构建的反应机理

Scheme 3 Mechanism of Selectfluor-promoted construction of polycyclic skeletons

图式 4 可见光诱导下的交叉脱氢偶联反应

Scheme 4 Visible light-induced cross dehydrogenation coupling reaction

引入活性醇羟基拓展了新方法.

推测该可见光诱导醇的 α -C—H 官能化反应机理: 首先, 可见光照射诱导 Selectfluor 的 N—F 键活化生成氮自由基阳离子 **B** 和 F 自由基. 随后, 氮自由基阳离子 **B** 促使醇 **12** 的 α -C(sp³)—H 活化得到羟烷基自由基 **12a** 和铵离子 **C**. 接着, 被酸质子化的缺电子杂芳烃 **9a** 捕获亲核自由基 **12a** 生成相应的自由基加合物 **9b**. 最后, 该

自由基加合物 **9b** 被另一个 Selectfluor 氧化和去质子化得到最终 α -芳基化产物 **13** (Scheme 5).

图式 5 可见光诱导下醇 α -C—H 官能化的反应机理

Scheme 5 Mechanism of visible light-induced direct α -C—H functionalization of alcohols

随后, 金健课题组^[26]报道了可见光诱导下 Selectfluor 氧化的杂芳烃与烷烃、酮、酯、醚等化合物的交叉脱氢偶联反应(Eq. 2). 与前者相比, 该课题组进一步研究了 Selectfluor/HCl/Acetone 催化体系下底物的适用性, 扩展了底物范围, 缩短了反应时间.

以环己烷 **16** 为例, 推测其反应机理: 在可见光的激发下, Selectfluor **A** 转化为氮自由基阳离子 **B** 和 F 自由基. 然后, 亲电氮自由基阳离子 **B** 和环己烷 **16** 经过氢原子转移得到铵离子 **C** 和环己烷自由基 **16a**. 随后, 杂芳烃 **9** 被酸质子化形成 **9a**, 缺电子的杂芳烃 **9a** 会捕获环己烷自由基 **16a** 生成对应的自由基阳离子中间体产物 **9c**. 接着, 中间体 **9c** 被去质子化得到自由基 **9d**, 与另一个 Selectfluor 进行单电子转移(SET)得到亚胺离子 **9e** 和氮自由基阳离子 **B**. 最后, 亚胺离子 **9e** 进一步去质子化生成所需的偶联产物 **17** (Scheme 6).

2019 年, Baxter 等^[27]报道了无金属参与的醌自由基烷基化反应(Eq. 3). 同时证实了路易斯碱性添加剂 *N,N*-二异丙基乙胺(DIPEA)可通过单电子转移直接还原 Selectfluor. 但该方法比 AgNO_3 催化下的产物产率低.

1.2 C—O 偶联

2015 年, 朱晨课题组^[28]在 Selectfluor/四丁基碘化铵(Bu_4NI)催化体系下, 水性介质中实现了脞 $\text{C}(\text{sp}^3)$ -H 官能化反应(Eq. 4). 机理研究表明, 原位形成的 O—I 键经过均相裂解生成亚氨基氧基自由基, 随后经过分子内

图式 6 可见光促进下 C—H 官能化的反应机理

Scheme 6 Mechanism of visible light-promoted C—H functionalization

1,5-HAT, $\text{C}(\text{sp}^3)$ -H 键氧化, 得到产率良好的 4,5-二氢异噁唑衍生物. 有趣的是, 由于底物具有热力学稳定性, 在 45 和 80 $^{\circ}\text{C}$ 下会生成不同的立体异构产物.

2016 年, 吕允贺课题组^[29]以 Selectfluor 为氧化剂, 通过 *N*-羟基邻苯二甲酰亚胺(NHPI)、*N*-羟基丁二酰亚胺(NHSI)和芳香醛、脂肪醛的直接交叉脱氢偶联实现了 C—O 键的构建(Eq. 5). 该反应产物还可与胺、乙酸乙酯经过简单的处理进一步生成酰胺化合物.

N-羟基邻苯二甲酰亚胺(**27**)在 Selectfluor 的作用下会失去一个氢原子生成稳定的 PINO $\cdot$. 该课题组提出了两条机理方案: 首先苯甲醛 **26** 与 NHPI 结合生成缩醛 **27b**, 随后 PINO $\cdot$ 与缩醛 **27b** 进行氢原子转移, 然后通过 Selectfluor 进一步氧化得到产物 **28** (Scheme 7, path A). 另一方面, PINO $\cdot$ 诱导苯甲醛 C—H 键断裂形成酰基自由基 **27a**. 随后经过自由基 **27a** 和 PINO $\cdot$ 直接偶联生成最终产物 **28** (Scheme 7, path B).

图式 7 Selectfluor 促进下 *N*-羟基邻苯二甲酰亚胺酰基化的反应机理

Scheme 7 Mechanism of Selectfluor-promoted *N*-hydroxyphthalimide acylation

随后, 苏为科课题组^[30]研究了类似的催化体系. 反应以 NHPI、NHSI 为氧源, 由 Selectfluor 促进 *N*-酰基或磺酰基苯胺 C(sp²)-H 键的选择性官能化, 合成了 *N*-芳氧基酰亚胺衍生物(Eq. 6). 机理研究表明, 该合成途径涉及 Selectfluor 的单电子转移和自由基-自由基偶联过程.

2019 年, 袁金伟课题组^[31]在微波辅助下合成了 3-芳基异香豆素(Eq. 7). 该反应过程通过 Selectfluor 氧化 KI 形成了亲电碘阳离子, 其促进了(*E*)-2-苯乙烯基苯甲酸的快速环化偶联.

2019 年, 唐林等^[32]报道了 PPh₃/Selectfluor 催化下羧酸分子间脱水生成酸酐的偶联反应(Eq. 8). 首先 PPh₃ 和 Selectfluor 结合生成 F-PPh₃ 阳离子, 随后与一分子的羧酸 33 反应生成关键中间体 33a, 33a 迅速与另一分子

羧酸结合生成主产物羧酸 34. 同时中间体 33a 在原位脱三苯基氧化膦生成少量副产物酰氟 35 (Scheme 8). 该反应条件温和, 避免了传统添加碱的方法, 绿色环保.

图式 8 PPh₃/Selectfluor 介导的羧酸分子内脱水的反应机理
Scheme 8 Mechanism of PPh₃/Selectfluor mediated intramolecular dehydration of carboxylic acids

随后, 该课题组^[33]又报道了 1,3-二羰基化合物的 α -氨基氧化反应(Eq. 9). 该方法以 2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧化物(TEMPO)为氧源, 在水性介质及室温条件下通过 Selectfluor 氧化直接偶联构建了 C—O 键, 表现出优异的区域选择性.

1.3 C—S 偶联

2007 年, Yadav 等^[34]报道了 Selectfluor 氧化吡啉衍生物 C3 位的直接硫醇化反应(Eq. 10). 与使用二硫化物或磺酰氯的方法不同, 该反应以硫醇为亲电子硫源, 以更温和、更高效的条件制备了 3-亚硫基吡啉, 同时也避免了原料浪费和环境污染.

2008 年, 该课题组^[35]又报道了以硫氰化铵为硫源的吲哚硫氰化反应. 该反应首先通过 Selectfluor 和硫氰酸铵原位生成硫氰亲电中间体, 然后与吲哚发生亲电取代得到 C3 吲哚基硫氰酸酯. 该方法对吡咯、7-氮杂吲哚和咔唑等化合物也同样适用. 随后, Laali 等^[36]在氮气氛围中, 利用相同催化体系对底物进行了扩展(Scheme 9). 在此基础上, 武利强^[37]和 Khazaei 等^[38]也分别报道了酮和醇的硫氰化反应(Eqs. 11, 12).

图式 9 Selectfluor 促进下吲哚的硫氰化反应

Scheme 9 Selectfluor-promoted thiocyanation of indoles

2019 年, 许家喜课题组^[39]报道了硫醚化合物的脱烷基氰化反应(Eq. 13). 该方法以 Selectfluor 为氧化剂, 三甲基胍硅烷为氰化试剂, 操作简便, 为合成硫氰酸酯

开辟了安全、高效、环保的新途径.

该课题组提出了两种反应机理: 首先, 硫醚 45 和 Selectfluor **A** 进行单电子转移生成硫自由基阳离子 45a、氮自由基阳离子 **B** 和氟离子. 氟离子促进三甲基胍硅烷 (TMSCN) 分解, 释放三甲基氟硅烷(TMSF)的同时生成氰基阴离子. 随后, 通过第二次单电子转移氰基阴离子和氮自由基阳离子 **B** 转化为氰基自由基和叔胺 **D**. 然后, 硫自由基阳离子 45a 与氰基自由基结合生成关键中间体氰基硫阳离子 45b. 最后, 该关键中间体与氰基自由基和叔胺 **D** 反应脱烷基得到最终产物 46 (Scheme 10, path A). 另一方面, 硫醚 45 中的硫原子对 Selectfluor 中的氟进行了亲核进攻生成氟硫阳离子 45c, 随后与 TMSCN 反应生成化合物 45c, 再脱 TMSF 生成氰基硫阳离子 45b. 最后在叔胺 **D** 的作用下生成硫氰酸酯 46 (Scheme 10, path B).

1.4 C—N 偶联

2018 年, 颜志勇课题组^[40]报道了 BODIPY 衍生物的直接 C—H 胺化反应(Eq. 14). 该反应以 1*H*-苯并[d][1,2,3]三唑(BHT, 48)为氮源, 与 Selectfluor 进行单电子转移形成自由基后与 BODIPY 衍生物 47 发生亲核加成, 再经过氧化、去质子化等步骤合成 *sigle*-BHT-BODIPY 衍生物 49a 和 di(BHT)-BODIPY 衍生物 49b. 同传统方法相比, 该合成方法无需额外的金属催化剂和碱, 即可合成应用于生物分子探针的新型 BODIPY 衍生

图式 10 Selectfluor 促进下硫醚的氰化反应机理

Scheme 10 Mechanism of Selectfluor-promoted cyanide reaction of thioether

物结构, 但是产率不高. 2019 年, 李筱芳等^[41]以 1,2,3-三唑和 1*H*-苯并[*d*][1,2,3]三唑为氮源, 合成了具有生物活性的吡啶啉结构衍生物(Eq. 15).

2018 年, 何卫民课题组^[42]报道了 Selectfluor 促进含氮杂环化合物之间的直接交叉脱氢偶联反应(Eq. 16). 该反应以咪啉、异咪啉、吡啶和吡咯等氮杂环化合物为底物, 与含氮杂环偶联剂通过自由基偶联和亲核进攻两个途径实现了 C—H 直接官能化. 该方法有助于实现氮杂环结构多样化. 此外, 该课题组进一步探究了氮杂环化合物的烷氧基化和羟基化反应, 获得了产率良好的对应产物.

2019 年, 袁金伟等^[43]以 Selectfluor 为氧化剂, 酰胺化合物为氮源, 实现了无过渡金属催化的喹啉 2(1*H*)-酮的直接酰胺化反应(Eq. 17). 该催化体系对于各种结构的酰胺化合物都具有适用性, 且产物官能团耐受性良好, 为制备 C3 酰胺化的喹啉 2(1*H*)-酮提供了新的合成方法.

1.5 其它偶联 (C—P 偶联、N—P 偶联、O—P 偶联)

2016 年, 陈迁课题组^[44]报道了次膦氧化物与水或

醇的交叉脱氢偶联反应(Eq. 18). 首先次膦氧化物与 Selectfluor 相互作用生成次氟膦氧化物, 再通过水解和醇解以高达 96% 的产率生成目标产物次磷酸或次磷酸酯.

2018 年, 杨科课题组^[45]报道了由 Selectfluor 催化 2-甲硫基苯甲酰胺形成具有生物活性的苯并异噻唑-3-酮衍生物(Eq. 19). 该反应通过分子内直接环化或亲核取代两条路径, 成功使 S—C 键断裂并重建了 S—N 键.

2019 年, 袁金伟课题组^[46]报道了喹啉 2(1*H*)-酮和烷基磷氧化物之间的交叉脱氢偶联反应, 实现了 C—H 的直接磷酰化(Eq. 20). 该过程在 Selectfluor 的作用下, 经过二烷基膦自由基与喹啉 2(1*H*)-酮亲核加成, 然后去质子化得到产物.

2 卤化反应

碳-卤化学键广泛存在于有机分子中, 是天然产物、药物以及材料中间体的重要结构组成部分. 碳-卤键的构建也是有机合成方法学重要的研究内容. 2011 年, Stavber 等^[9]对基于 Selectfluor 介导下的卤化(氯化、溴化、碘化)反应^[47-55]进行了详细的综述. 近年来, 该类反应也一直受到化学工作者的广泛关注.

2014 年, Laali 等^[56]报道了 1-芳基丙二烯在 Selectfluor 的氧化下合成二卤代化合物的方法(Eq. 21). 当以乙腈为溶剂, 1-芳基丙二烯与 TMSX (X=Cl, Br, I) 进行卤化反应时, 观察到主产物为 2,3-加成产物, 且苯环上取代基的性质对其优先加成产物无影响. 但以离子液体[BMIM][BF₄]为溶剂时, 对于卤化试剂三甲基氯硅烷(TMSCl)优先为 1,2-加成, 三甲基溴硅烷(TMSBr)为卤化试剂则生成一溴代烯烃(Scheme 11). 该方法虽然在一定程度上制备了卤化烯烃化合物, 但是产物主要为同分异构体混合物且产率不高.

图式 11 [BMIM][BF₄]中 1-芳基丙二烯合成卤代化合物
Scheme 11 1-Aryldienes synthesis halogenated compounds in [BMIM][BF₄]

2014 年, 李荀课题组^[57]以廉价易得的卤化盐四丁基溴化铵(Bu₄NBr)和 KI 为卤源, Selectfluor 为氧化剂, NaHCO₃ 为碱性添加剂, 在甲苯溶剂中实现了吡啶衍生物的直接 C—H 卤化(Eq. 22). 机理研究表明, Selectfluor 促进(Bu₄NBr)和 KI 原位生成溴、碘阳离子, 并进攻 C3 位的富电子吡啶, 接着去质子化得到产物. 该催化体系具有优异的区域选择性, 合成了一系列高产率的 C3 卤代吡啶衍生物.

2015 年, Bolm 等^[58]报道了 1,3,4-噁二唑和 1,3,4-噻二唑的 C2 碘化反应(Eq. 23). 该方法以 NaI 为碘源, 带有吸电子基团的五元杂环化合物比相应的带给电子基团的底物反应活性高. 该催化体系下产物产率不高, 且温度高、时间长.

2016 年, 梁德强等^[59]以 HBr 为溴源, Selectfluor 为氧化剂, 水为唯一溶剂实现了苯胺化合物的溴化反应(Eq. 24). 该反应通常受位阻效应影响较大, 单溴化优先取代在苯环对位, 其次当苯胺对位被其它基团占据时, 邻位单溴化则为唯一产物.

2017 年, 夏吾炯课题组^[60]报道了 Eosin Y/Selectfluor 催化下苯胺衍生物的对位选择性溴化(Eq. 25). 该反应以 Eosin Y 为溴源, 与带有各种官能团的苯胺相容, 具有广泛的底物范围, 温和的反应条件和优异的区域选择性.

以 *N*-苯基乙酰胺 75 为例, 推测其反应机理: 首先, Selectfluor A 与 Eosin Y 之间发生单电子转移生成氮自由基阳离子 B 和溴自由基. 接着, 两者进行自由基交叉偶联生成溴化试剂 E. 然后, *N*-苯基乙酰胺 75 进攻溴化试剂 E 位阻较小的一端, 使 N—Br 键断裂生成阳离子中间体 75a 和化合物 F. 最后, 阳离子中间体 75a 在 F 的作用下去质子化后芳构化得到最终对位溴化产物 76 (Scheme 12).

2018 年, 郭凯等^[61]运用 Vapourtec 流动化学系统对喹啉、异喹啉进行了选择性 C2 氯化(Eq. 26). 该方法以 5,5-二甲基乙内酰脲(DCDMH)为氯源, 在流速为 0.10 mL/min 的连续反应器中, Selectfluor 的存在下发生亲电反应. 与传统反应器相比, 该反应体系不仅提高了产率,

图式 12 Eosin Y/Selectfluor 介导的 *N*-苯基乙酰胺的对位溴化反应机理

Scheme 12 Mechanism of Eosin Y/Selectfluor-mediated para-bromination of *N*-phenylacetamide

缩短了反应时间, 还解决了物料质不均匀问题。

同年, Gilmour 等^[62]报道了 I(I)/I(III)催化烯烃的双氟化反应(Eq. 27). 该反应以 4-二氟化碘甲苯(*p*-Toll)为有机催化剂, Selectfluor 为氧化剂, Pyr•(HF)_x 和 NEt₃•3HF 的混合物为氟源, 通过 1,1 二氟化和烯烃基团重排得到最终产物 α -氟代烷基苯乙烯衍生物. 该方法为合成具有生物等排体的富氟结构提供了一定的参考价值. 次年, 该课题组^[63]又利用碱金属氯化铯与 Selectfluor 原位生成 *p*-TollCl₂, 并在其作用下实现了烯烃的邻位二氯化(Eq. 28).

2019 年, 赵晓明课题组^[64]以 LiCl 和 LiBr 为卤源, 在 Selectoror/二甲基甲酰胺(DMF)存在下实现了 2-氨基吡啶或 2-氨基二噻的氨基对位卤化(Eq. 29). 且机理研

究表明该反应是通过吡啶或二噻自由基与卤素自由基直接偶联进行的。

3 氧合反应

Selectfluor 是众所周知的强氧化剂, 其可与空气或溶剂中的水以及其他氧化剂相结合促进反应成功实现“加氧”. 2006 年, Stephens 课题组^[65]报道了 2,5-二芳基呋喃的氧化开环反应(Eq. 30). 从反应机理上看来 DMF 中存在的痕量水起到关键性作用, 且在 Selectfluor 的氧化下, 产物主要生成顺式二烯二酮, 同时得到少量反式异构体. 同传统呋喃开环相比, 该方法避免了强腐蚀性氧化剂的使用, 符合绿色化学的要求。

2011 年, Kiriara 等^[66]利用 Selectfluor 氧化二硫化物得到硫代磺酸盐(Eq. 31). 首先, 二硫化物 **86** 进攻 Selectfluor 的氟端得到 F—S⁺ 阳离子 **86a**. 随后, 被水进攻得到中间体 **86b**. 接着, 发生去质子化和脱 HF 得到硫代亚磺酸盐 **86c**. 最后, **86c** 通过相同步骤进一步被氧化生成不稳定的二亚砷, 经过重排成稳定的硫代磺酸盐 **87** (Scheme 13).

图式 13 Selectfluor 氧化二硫化物的反应机理

Scheme 13 Mechanism of oxidation of disulfides with Selectfluor

2014 年, 刘运奎课题组^[67]报道了炔烃通过苯酚/Selectfluor 催化氧化二聚生成 2-烯-1,4-二酮的反应(Eq. 32). 首先, 在 Selectfluor 和空气中的氧气的作下, 苯酚 **89** 被氧化生成超氧化物 **89d** 和氟自由基. 接着, 超氧化物 **89d** 和炔烃 **88** 加成得到自由基 **89e**. 随后, 其二聚化得到中间体 **89f**. 最后, 中间体 **89f** 的 O—O 键断裂得到最终产物 **90** 和副产物苯醌 **18** (Scheme 14). 该方法适用于芳香族炔烃, 且产物的 *E/Z* 选择性高达 99/1.

图式 14 苯酚/Selectfluor 组合体系进行炔烃氧化二聚化的反应机理

Scheme 14 Mechanism of alkyne oxidative dimerization by a combined phenol/Selectfluor system

2015 年, 该课题组^[68]又以 α,β -环氧酮为底物合成了 1,2-二酮化合物(Eq. 33). 该反应利用水提供氧源, 在 Selectfluor/ KHCO_3 的催化下断裂 C—C 键和 C—O 键实现了转换. 其中作者从底物取代基的电子效应、位阻因素方面进行了比较详尽的研究, 结果表明该催化体系适用于各种结构的 α,β -环氧酮.

推测其反应机理: 首先, α,β -环氧酮 **91** 在 Selectfluor 和水的促进下生成双羟基酮化合物 **91a**. 接着, Selectfluor 氧化 **91a** 得到 1,2,3-三酮中间体 **91b**. 然后, 由氟或氢活化 **91b** 中的碳基, 并对其进行 Wagner-Meerwein 重

排得到中间体 **91c**. 最后, **91c** 释放一氧化碳并提取一个质子得到 1,2-二酮 **92** (Scheme 15).

图式 15 α,β -环氧酮合成 1,2-二酮化合物的反应机理

Scheme 15 Mechanism of α,β -epoxy ketone to synthesize 1,2-diketone compounds

2014 年, Yao 课题组^[69]报道了由异噻唑啉 *N*-氧化物衍生物合成 3-芳基-6,7-二氢-1,2-苯异噻唑-4(5*H*)-酮的反应(Eq. 34). 该方法以 Selectfluor 为亲电试剂, 三乙胺为碱, 在室温条件下搅拌短时间内即可实现反应. 此外, 富电子和缺电子的苯环取代基也都有较好的反应结果.

推测其反应机理: 首先, Selectfluor 进攻化合物 **93** 的环己烯部分, 发生亲电加成生成氟代中间体 **93a**. 然后, 在三乙胺的存在下发生一系列异构化反应生成中间体 **93e**. 最后, **93e** 进行 N—O 偶联, 消除水得到最终产物 **94** (Scheme 16).

2016 年, 吕允贺课题组^[70]报道了 Selectfluor 介导的烯炔高选择性自由基双加氧反应(Scheme 17). 烯炔与 NHPI、NHSI、*N*-羟基苯并三唑(HOBT)等羟胺在室温下进行反应, 得到一系列产率优异的 β -氧代醇. 值得一提的是, 当体系中加入添加剂氯铬酸吡啶鎓盐(PCC)时底物转换为 α -氧酮.

同年, Lindel 课题组^[71]利用 Selectfluor 氧化吡咯-2-羧酰胺合成了 2-羟基-5-氧代吡咯-2-羧酰胺(Eq. 35). 该过程中 Selectfluor 充当单电子转移氧化剂, 并且反应物从水中引入两个氧原子. 该反应可耐受醛、烯炔、炔烃等官能团, 且产物产率良好.

图式 16 形成环稠合环己酮异噁唑的反应机理

Scheme 16 Mechanism of the formation of cyclohexanone ring fused isoxazoles

图式 17 Selectfluor 介导的烯烃选择性自由基双加氧反应

Scheme 17 Selectfluor mediated highly selective radical diox-ygenation of alkenes

2016 年, 陈迁等^[72]报道了 Selectfluor 氧化磷(III)化合物的反应(Eq. 36). 磷(III)化合物 **101** 首先与 Selectfluor 相互作用, 紧接着再与水形成不稳定的中间体, 随后进行消除反应得到氧化产物 **102**. 该反应条件温和, 反应时间短, 仅在短短几分钟内便合成了叔磷氧化物、次磷酸酯和磷酸酯, 产物产率高达 99%.

2016 年, Bohlmann 等^[73]利用 *N*-烷基苯甲胺直接氧化合成了苯基醛(Eq. 37). 并将其与运用高价碘催化的 Polonovski 方法进行了比较, 结果表明 Selectfluor 的氧化性、选择性和易处理性优于使用高价碘.

2016 年, 江晓健课题组^[74]报道了 2-取代吡啶构建 3,3-二取代-2-氧吡啶的合成方法(Eq. 38). 机理研究表明, 该合成先通过亚胺中间体的 1,2-重排, 再经过微量水氧化形成目标产物. 其中季碳原子上羟甲基、酮、醛和酯基等基团都可以容忍, 当 C2 羟烷基吡啶为底物时, 加大 Selectfluor 的量可将羟基直接氧化为酮.

2018 年, 何卫民等^[75]报道了喹啉 *N*-氧化物的脱氧 C2 酰基化(Eq. 39). 该反应以脲为酰胺源, 氨基甲酸甲酯为自由基活化剂和氧源, 在 Selectfluor 作用下经过亲电子活化途径实现了喹啉 *N*-氧化物 C2 官能化. 但是存在反应温度过高的缺陷.

4 脱保护反应

由于氧化和亲电子特性, Selectfluor 逐渐被应用于脱保护反应. 这一新的反应特性对于应用该试剂具有非常重要的意义. 2009 年, Guiry 等^[76]报道了脂肪族、芳香族硅烷基烷基醚的选择性裂解反应(Eqs. 40, 41). 在微波辅助下, Selectfluor 可高效催化含叔丁基二甲基硅烷基(TBS)、三异丙基硅基(TIPS)和叔丁基二苯基硅氧基(TBDP)的烷基硅烷基醚脱保护, 生成产率高达 99%的醇类化合物. 此外在相同反应条件下还可实现酚羟基 TBS 硅醚的脱保护.

2017 年, 程靓课题组^[77]报道了可见光诱导的 *N*⁶-甲基腺嘌呤(m6A)中 *N*⁶-甲基的氧化脱甲基化(Eq. 42). 该反应以核黄素为光催化剂, Selectfluor 为氧化剂, m6A 和被激发的核黄素之间发生单电子转移和氢原子转移提

供了亚胺中间体, 随后对其进行水合和氧化得到三种中间体, 然后分别分解得到脱甲基产物. 该方法虽然实现了表观遗传中核苷酸的直接脱甲基化, 但不适合直接衍生.

2018 年, 雷爱文等^[79]报道了吡啶染料催化下芳基烷基醚的 $\text{C}(\text{sp}^3)\text{—O}$ 裂解反应(Eq. 43). 通过一锅法在可见光照射下, 以 $[\text{Acr}^+-\text{Mes-Me}][\text{ClO}_4^-]$ 为光催化剂, Selectfluor 为氧化剂, 水参与反应制得苯酚. 首先, 光激发下的 $[\text{Acr}^+-\text{Mes-Me}][\text{ClO}_4^-]$ 被 Selectfluor 氧化猝灭得到氮自由基阳离子 **B** 和 $[\text{Acr}^+-\text{Mes-Me}][\text{ClO}_4^-]$ 自由基阳离子. 然后, 氮自由基阳离子 **B** 活化醚 **116** 得到自由基 **116a**. 随后, 被 $[\text{Acr}^+-\text{Mes-Me}][\text{ClO}_4^-]$ 自由基阳离子氧化为中间体 **116b**. 最后, **116b** 水解生成最终产物 **117** (Scheme 18).

2019 年, 赵辉等^[79]报道了 Selectfluor 介导选择性脱除双保护氨基上的一个叔丁氧羰基(Boc) (Eq. 44). 该方法具有条件温和、操作简单、化学选择性好等优点, 可应用于一系列氨基酸衍生物的脱保护.

图式 18 氧化诱导的 $\text{C}(\text{sp}^3)\text{—O}$ 裂解的反应机理
Scheme 18 Mechanism of oxidation induced $\text{C}(\text{sp}^3)\text{—O}$ cleavage

5 成环反应

此外, Selectfluor 也可应用于复杂的环化反应. 2003 年, Yadav 课题组^[80]通过苯胺、芳基醛、环状烯醇醚三组分在 Selectfluor 催化下偶联成环合成顺式稠合的吡喃基和呋喃基四氢喹啉(Eq. 45). 该催化体系对富电子和缺电子的芳基都有很好的适用性, 且转化率和选择性高.

2006 年, Rajitha 等^[81]报道了苯酚与 β -酮酸酯经过 Pechmann 缩合合成多取代的香豆素的反应(Eq. 46). 该方法在无溶剂条件下用 Selectfluor 替代了传统酸催化剂, 具有经济、高效的优点. 随后, Ranjbar-Karimi 课题组^[82]在此基础上对比了超声辐射辅助方法, 结果表明, 超声的应用提高了产率, 缩短了反应时间(Scheme 19).

图式 19 在不同反应条件下 Selectfluor 促进取代香豆素的合成

Scheme 19 Selectfluor promoted synthesis of substituted coumarins under various reaction conditions

2009 年, Heravi 等^[83]利用 Selectfluor 催化 5,5-二甲基-1,3-环己二酮与芳基醛进行缩合环化, 合成了 9-芳基-1,8-二氧-八氢-氧杂蒽衍生物(Eq. 47). 其中, 卤素、甲氧基和硝基等官能团取代的芳基醛皆可耐受该反应条件.

2014 年, 张俊良课题组^[84]通过 2-氧杂烯丙基醇分子重排合成了含三环的有机硼酸酯(Eq. 48). 该反应在 Selectfluor/三乙烯二胺(DABCO)的催化下, 2-氧杂烯丙基醇中两个邻位键(C—C 键和 C=C 键)发生断裂, 随后与有机硼酸进行串联环化合成目标产物, 产率高达 99%. 该方法环境友好, 水为唯一副产物, 但是反应时间过长.

2016 年, 梁福顺课题组^[85]在可见光氧化还原条件下从简单的取代苯乙烯构建了茚衍生物(Eq. 49). 该反应在氮气氛围中, 以 $[\text{Acr}^+-\text{Mes}-\text{Me}][\text{ClO}_4^-]$ 为光敏剂, Selectfluor 为氧化剂, 2-苯基丙二腈(PMN)为助氧化剂, 经过串联二聚体亲电加成, Friedel-Crafts 环化, 自由基偶联, 最后消除氟化氢得到(二氢)茚.

2018 年, 陈加荣课题组^[86]以 Selectfluor 为氢原子转移试剂, O_2 为氧化剂, Eosin Y 为氧化还原催化剂, 在可见光下实现了苄基 C—H 胺化和邻苄基-N-甲氧基苯甲

酰胺氧化(Eq. 50). 该合成方法条件温和, 可以高效合成各种官能化的 3-羟基异喹啉-1-酮衍生物.

2019 年, 马永梅等^[87]报道了由 Selectfluor 促进的芳基乙酮、苯并[c]异噻唑和二甲基亚砜(DMSO)三组分的串联环化反应(Eq. 51). 该反应与各种芳基乙酮和取代苯并[c]异噻唑均相容, 其中 DMSO 既充当溶剂又作为碳源.

推测其反应机理: DMSO 首先被 Selectfluor 活化, 再与芳基乙酮 139 反应得到中间体 139a 和 139b. 然后, 中间体自发经历脱甲基磺酰化或脱甲基硫代化得到化合物 139c. 接着, 139c 与苯并[c]异噻唑 140 进行[4+2]环加成反应得到 140a. 最后, 经过脱水反应生成最终产物 3-酰基喹啉 141 (Scheme 20).

图式 20 3-酰基喹啉合成的反应机理

Scheme 20 Mechanism of 3-acylquinoline synthesis

2019 年, 该课题组^[88]又报道了芳基酮与 DMF 和乙酸铵的环化反应(Eq. 52). 该反应以 DMF 为碳源, 乙酸铵为氮源, 在 Selectfluor 的催化下经过氧化环化构建了 C=C 键和 C=N 键, 成功合成了 2,4-二芳基取代吡啶.

2019 年, 何广科课题组^[89]报道了 Selectfluor 催化的酰胺的氧化环化反应(Eq. 53). 首先, 酰胺 143 与原位生成的 HBF_4 反应生成亚胺中间体 143a. 然后, DMSO 对其亲核进攻得到中间体 143b. 最后, 143b 发生分子内异构化生成最终产物噁唑烷 2,4-二酮 144 (Scheme 21).

图式 21 Selectfluor 催化的酰胺类氧化环化的反应机理
Scheme 21 Mechanism of selectfluor catalyzed oxidative cyclization of ynamides

2019 年, Li 等^[90]报道了分子间烯烃氨氧化反应(Eq. 54). 该反应以尿素为氮氧源, Selectfluor 为氧化剂, 碘化锂为催化剂, 通过烯烃和尿素的[3+2]环加成合成了一系列具有高选择性和官能团耐受性的杂环化合物.

6 其它反应

2002 年, 翁启惠课题组^[91]报道了 Selectfluor 催化醛和亚胺的烯丙基化反应(Scheme 22). 研究发现, 该催化体系对芳香族、脂肪族醛都有很好的容忍性, 能生成均

图式 22 Selectfluor 介导的醛和亚胺的烯丙基化
Scheme 22 Selectfluor-mediated allylization of aldehydes and imines

一的醇或胺, 但是对酮类底物不适用.

2004 年, Yadav 课题组^[92]报道了环氧化物与硫氰酸铵的选择性开环反应, 在少量 Selectfluor 催化下合成了高产率的 β -羟基硫氰酸酯(Eq. 55).

2009 年, Bahulayan 课题组^[93]以 Selectfluor 为催化剂, 在温和的条件下立体选择合成 β -乙酰胺基酮(Eq. 56). 该反应对芳基醛、芳基烷基酮、酰氯和腈都作了底物拓展, 具有广泛的底物范围.

以苯丙酮 157、苯甲醛 158、乙酰氯和乙腈为例, 推测其反应机理: 根据酸催化的烯醇形成机理, 苯丙酮 155 在 Selectfluor 的催化下首先生成烯醇的氟代衍生物 157a 和 157b. 该氟烯醇 157b 与苯甲醛 158 和乙酰氯随后发生反应生成 β -酰氧基酮 158a. 然后, 158a 中的酰氧基被乙腈的亲核氮置换得到阳离子中间体 158b. 最后, 在水或者 HOF 的作用下生成最终产物 159 (Scheme 23).

2016 年, 孙凯课题组^[94]报道了在无金属条件下带有乙酰基的五元杂环与唑类化合物的新型曼尼希型反应, 同时底物延伸至苯乙酮衍生物, 产物产率高达 97% (Eq. 57).

图式 23 Selectfluor 催化 β -乙酰胺基酮合成的反应机理
Scheme 23 Mechanism of selectfluor catalyzes the synthesis of β -acetamido ketones

以 1*H*-吡唑 163 为例, 推测其反应机理: 首先, DMSO 和 Selectfluor 发生反应生成亲电子的氟(甲基亚磺酰基)甲烷。接着, 1*H*-吡唑 163 取代氟(甲基亚磺酰基)甲烷得到中间体 163a。随后, 该中间体 163a 进行 C—S 键裂解反应生成关键亚胺离子 161b。最后, 酮 160 的烯醇互变异构体和亚胺离子 163b 亲核加成得到最终产物 164。该方法是对传统曼尼希反应的一种拓展(Scheme 24)。

2016 年, Muñiz 等^[95]报道了碘(III)催化下烯烃的分子间对映选择性加成反应(Scheme 25)。该方法以 Selectfluor 为末端氧化剂, 以 C2 对称芳基碘化物为有机催化剂。值得一提的是, 当底物扩展至 β -取代的苯乙烯, 其对映体过量百分数 *ee* 值可高达 96%。该方法对于开发碘(I/III)催化的烯烃对映选择性双官能化反应具有指导意义。

同年, Rezayati 等^[96]报道了无溶剂的 Selectfluor 催化醛的乙酰化反应(Scheme 26)。该报道同时进行了微波辅助下的对照试验, 结果表明微波辅助下反应效果更优异。

图式 24 在溶剂 DMSO 中进行 Selectfluor 促进的选择性 C—C 键构建的反应机理

Scheme 24 Mechanism of Selectfluor promoted selective C—C bond construction reaction in the solvent DMSO

图式 25 手性碘(III)催化烯烃的对映选择性邻苯二甲酸二乙酐基化

Scheme 25 Enantioselective vicinal diacetoxylation of alkenes under chiral Iodine(III) Catalysis

图式 26 微波辅助 1,1-二乙酸酯(酰基)的绿色合成
Scheme 26 Microwave-assisted green synthesis of 1,1-diacetates (acyls)

随后, 马永梅课题组^[97-98]先后报道了 Selectfluor 催化下芳香族酰胺直接亚甲基化合成亚甲基双酰胺的方法(Scheme 27)。分别以 DMSO 和 *N,N*-二甲基丙酰胺(DMPA)作为溶剂和亚甲基源, 在反应中起着双重作用。该方法对空气和水不敏感, 且避免了过渡金属催化剂的使用, 为合成具有生物活性的 *N,N*-亚甲基双酰胺提供了操作简便, 绿色环保的新方法。同时, 该课题组^[99]也通过 Selectfluor/DMSO 催化体系实现了 1,3-二酮的直接

C(sp³)—H 亚甲基化(Eq. 58).

图式 27 Selectfluor 介导的酰胺氧化甲基化

Scheme 27 Selectfluor mediated oxidative methylenation of amide

2019 年, Sharma 等^[100]报道了亚胺选择性烯丙基化反应(Eq. 59). Selectfluor 与辛可尼定反应首先生成手性氟化试剂(F-CD-BF₄), 其在该亲核加成过程中充当亚胺活化的路易斯酸催化剂. 尽管他们没有尝试更多的底物, 但是该方法的提出为手性氟化剂的使用提供了新思路.

2019 年, 杨科等^[101]以 *N*-取代 3-甲硫基丙酰胺为原料, 研究了 Selectfluor 促进 C—S 键断裂合成丙烯酰胺衍生物和 *N*-取代 β-氨基丙酰胺的反应(Eqs. 60, 61).

推测其反应机理: *N*-取代 3-甲硫基丙酰胺(176)在

Selectfluor 存在下生成氟硫阳离子 176a. 然后, 176a 转化为相应的硫鎓中间体 176b 及其异构体 176c. 接着, 176c 进行分子间消除反应得到丙烯酰胺 177. 最后, 在碱和胺的作用下, 177 通过迈克尔加成反应生成 *N*-取代 β-氨基丙酰胺(179) (Scheme 28, Path A). 另一方面, 在 Selectfluor 存在下 *N*-取代 3-甲硫基丙酰胺(176)被氧化成亚砜 176d, 然后进一步转化为丙烯酰胺 176. 另外, 产物 179 也可以由亚砜 176d 直接与胺取代制得(Scheme 28, Path B).

图式 28 Selectfluor 催化丙烯酰胺衍生物和 *N*-取代 β-氨基丙酰胺合成的反应机理

Scheme 28 Mechanism of Selectfluor catalyzes the synthesis of *N*-substituted acrylamide and β-aminopropanamide derivatives

7 结论与展望

Selectfluor 是一种性能优越且易得的商品化试剂, 不仅在亲电氟化领域受到广泛关注, 而且作为“无氟”官能化试剂在有机合成领域发挥了巨大的作用. 本文列举了无过渡金属催化条件下 Selectfluor 参与的氧化偶联(包括 C—C、C—O、C—S、C—N、C—P、N—P、O—P 偶联)、卤化、氧合、环化、开环、去官能化等反应实例, 体现了 Selectfluor 优异的氧化性、Lewis 酸性、氢原子转移、引发自由基等性能.

这些方法相较于 Selectfluor 与过渡金属协同催化的反应而言^[102-103], 避免了使用昂贵的过渡金属, 反应体系简单, 且反应条件更加温和, 表现广泛的底物适用性及高效的区域选择性, 尤其是在复杂的环境下, 体现出优异的官能团耐受性. 相对可见光诱导的有机反应而言^[104-105], Selectfluor 作为自由基引发剂, 替代了催化效果不佳的光敏剂及传统的过渡金属光催化剂, 具有绿色环保、经济高效等优点. 此外, 由于 Selectfluor 分子

结构中同时含有氟和氯原子, 也有少量文献报道其在反应中可充当“氯源”^[106-108], 其氯化机理目前尚不明确。相信这一发现也是将来有机合成领域探索的研究热点和方向之一。

References

- [1] Singh, R. P.; Shreeve, J. M. *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 31.
- [2] Campbell, M. G.; Ritter, T. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 612.
- [3] Champagne, P. A.; Desroches, J.; Hamel, J. D.; Vandamme, M.; Paquin, J. F. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 9073.
- [4] Huang, Y.-L.; Chen, Q. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, *37*, 2745 (in Chinese).
(黄昱霖, 陈迁, 有机化学, **2017**, *37*, 2745.)
- [5] Tian, Y.; Zhou, G.; Zhao, X.; Dan, W. *Acta Chim. Sinica* **2018**, *76*, 962 (in Chinese).
(田亚伟, 周刚, 赵晓明, 谈文彦, 化学学报, **2018**, *76*, 962.)
- [6] Hu, J.; Yang, Y.; Lou, Z.; Ni, C.; Hu, J. *Chin. J. Chem.* **2018**, *36*, 1202.
- [7] Kandula, V.; Thota, P. K.; Mallesham, P.; Raghavulu, K.; Chatterjee, A.; Yennam, S.; Behera, M. *Synlett* **2019**, *30*, 2295.
- [8] Fuchigami, T.; Inagi, S. *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 322.
- [9] Stavber, S. *Molecules* **2011**, *16*, 6432.
- [10] Yang, K.; Song, M.-J.; Ali, A. I. M.; Mudassir, S. M.; Ge, H.-B. *Chem. Asian J.* **2020**, *15*, 729.
- [11] Brand, J. P.; Li, Y.; Waser, J. *Isr. J. Chem.* **2013**, *53*, 901.
- [12] Miro, J.; Del Pozo, C. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 11924.
- [13] Zhu, S.-F.; Chen, K. *Synlett* **2017**, *28*, 640.
- [14] Xu, Q.; Gu, P.; Wang, F.-J.; Shi, M. *Org. Chem. Front.* **2015**, *2*, 1475.
- [15] Liu, J.-B.; Xu, X.-H.; Qing, F.-L. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 5048.
- [16] Fu, M.-L.; Liu, J.-B.; Xu, X.-H.; Qing, F.-L. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 3702.
- [17] Zhang, J.; Wang, H.; Ren, S.-B.; Zhang, W.-X.; Liu, Y.-K. *Chin. J. Org. Chem.* **2015**, *35*, 2650 (in Chinese).
(张剑, 汪衡, 任少波, 张文霞, 刘运奎, 有机化学, **2015**, *35*, 2650.)
- [18] Zheng, L.-M.; Shi, D.-D.; Bao, H.-Y.; Liu, Y.-K. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, *39*, 2821 (in Chinese).
(郑立孟, 施冬冬, 鲍汉扬, 刘运奎, 有机化学, **2019**, *39*, 2821.)
- [19] Shi, D.-D.; Bao, H.-Y.; Xu, Z.; Liu, Y.-K. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, *37*, 1290 (in Chinese).
(施冬冬, 鲍汉扬, 徐峥, 刘运奎, 有机化学, **2017**, *37*, 1290.)
- [20] Samanta, S.; Hajra, A. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 4363.
- [21] Kumaraswamy, G.; Gangadhar, M.; Ramesh, V.; Ankamma, K.; Sridhar, B. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 6300.
- [22] Daniels, M. H.; Hubbs, J. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 3543.
- [23] Liu, L.; Wang, J.-B.; Zhou, H.-W. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 4749.
- [24] Liang, X.-A.; Niu, L.-B.; Wang, S.-C.; Liu, J.-M.; Lei, A. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 2441.
- [25] Niu, L.-B.; Liu, J.-M.; Liang, X.-A.; Wang, S.-C.; Lei, A. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 467.
- [26] Zhao, H.; Jin, J. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 6179.
- [27] Galloway, J. D.; Baxter, R. D. *Tetrahedron* **2019**, *75*, 130665.
- [28] Shi, D.; Qin, H.-T.; Zhu, C.; Liu, F. *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, *2015*, 5084.
- [29] Lv, Y.-H.; Sun, K.; Pu, W.-Y.; Mao, S.-K.; Li, G.; Niu, J.-J.; Chen, Q.; Wang, T.-T. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 93486.
- [30] Sun, B.; Yin, S.; Zhuang, X.-H.; Jin, C.; Su, W.-K. *Org. Biomol. Chem.* **2018**, *16*, 6017.
- [31] Yuan, J.-W.; Zeng, F.-L.; Mai, W.-P.; Yang, L.-R.; Xiao, Y.-M.; Mao, P.; Wei, D.-H. *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 5038.
- [32] Yang, Z.; Chen, S.-W.; Yang, F.; Zhang, C.-X.; Dou, Y.; Zhou, Q.-J.; Yan, Y.-Z.; Tang, L. *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 5998.
- [33] Tang, L.; Yang, Z.; Yang, F.; Huang, Y.-F.; Chen, H.-F.; Cheng, H.; Song, W.-Y.; Ren, B.; Zhou, Q.-J. *ChemistrySelect* **2019**, *4*, 12053.
- [34] Yadav, J. S.; Reddy, B. V. S.; Reddy, Y. J. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 7034.
- [35] Yadav, J. S.; Reddy, B. V. S.; Reddy, Y. J. *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 652.
- [36] Abonia, R.; Gutierrez, L. F.; Zwarycz, A. T.; Correa Smits, S.; Laali, K. K. *Heteroat. Chem.* **2019**, *2019*, 1.
- [37] Wu, D.-Z.; Yang, X.-J.; Wu, L.-Q. *J. Chem. Sci.* **2012**, *124*, 901.
- [38] Khazaei, A.; Rahmati, S.; Khalafi-nezhad, A.; Saednia, S. *J. Fluorine Chem.* **2012**, *137*, 123.
- [39] Chen, Y.; Qi, H.-Y.; Chen, N.; Ren, D.-M.; Xu, J.-X.; Yang, Z.-H. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 9044.
- [40] Li, X.-F.; Fu, X.-L.; Huang, Y.-L.; Yan, Z.-Y. *J. Chem. Res.* **2018**, 202.
- [41] Huang, Y.-L.; Lei, J.-Y.; Fu, X.-L.; Xie, W.-L.; Li, X.-F. *J. Chem. Res.* **2019**, *43*, 179.
- [42] Xie, L.-Y.; Qu, J.; Peng, S.; Liu, K.-J.; Wang, Z.; Ding, M.-H.; Wang, Y.; Cao, Z.; He, W.-M. *Green Chem.* **2018**, *20*, 760.
- [43] Yuan, J.-W.; Zhu, J.-L.; Li, B.; Yang, L.-Y.; Mao, P.; Zhang, S.-R.; Li, Y.-C.; Qu, L.-B. *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 10178.
- [44] Chen, Q.; Zeng, J.-K.; Yan, X.-X.; Huang, Y.-L.; Wen, C.-X.; Liu, X.-G.; Zhang, K. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 10043.
- [45] Yang, K.; Zhang, H.; Niu, B.; Tang, T.-D.; Ge, H.-B. *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, *2018*, 5520.
- [46] Mai, W.-P.; Yuan, J.-W.; Zhu, J.-L.; Li, Q.-Q.; Yang, L.-R.; Xiao, Y.-M.; Mao, P.; Qu, L.-B. *ChemistrySelect* **2019**, *4*, 11066.
- [47] Zupan, M.; Iskra, J.; Stavber, S. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 6305.
- [48] Chiappe, C.; Pieraccini, D. *ARKIVOC* **2002**, 249.
- [49] Stavber, S.; Jereb, M.; Zupan, M. *Chem. Commun.* **2002**, 488.
- [50] Jereb, M.; Stavber, S.; Zupan, M. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 5935.
- [51] Ye, C.-F.; Shreeve, J. M. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 8561.
- [52] Pavlinac, J.; Zupan, M.; Stavber, S. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1027.
- [53] Krow, G. R.; Gandla, D.; Guo, W. W.; Centafont, R. A.; Lin, G. L.; DeBrosse, C.; Sonnet, P. E.; Ross, C. W.; Ramjit, H. G.; Cannon, K. C. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 2122.
- [54] Khupse, R. S.; Erhardt, P. W. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 5007.
- [55] Mal, D.; De, S. R. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4398.
- [56] Laali, K. K.; Nandi, G. C.; Bunge, S. D. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 2401.
- [57] Shi, L.-L.; Zhang, D.-M.; Lin, R.-Y.; Zhang, C.; Li, X.; Jiao, N. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 2243.
- [58] Dannenberg, C. A.; Bizet, V.; Zou, L.-H.; Bolm, C. *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, *2015*, 77.
- [59] Liang, D.-Q.; Li, X.-G.; Wang, C.-W.; Dong, Q.-S.; Wang, B.-L.; Wang, H. *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 5390.
- [60] Huang, B.-B.; Zhao, Y.-T.; Yang, C.; Gao, Y.; Xia, W.-J. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 3799.
- [61] Qi, H.; Li, X.; Liu, Z.; Miao, S.-S.; Fang, Z.; Chen, L.; Fang, Z.; Guo, K. *ChemistrySelect* **2018**, *3*, 10689.
- [62] Scheidt, K.; Neufeld, J.; Schafer, M.; Thiehoff, C.; Gilmour, R. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 8073.
- [63] Sarie, J. C.; Neufeld, J.; Daniliuc, C. G.; Gilmour, R. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 7232.
- [64] Hu, J.; Zhou, G.; Tian, Y.-W.; Zhao, X.-M. *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 6342.
- [65] Blank, S. J.; Stephens, C. E. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 6849.
- [66] Kiriha, M.; Naito, S.; Ishizuka, Y.; Hanai, H.; Noguchi, T. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 3086.
- [67] Wu, D.-G.; Zhang, J.; Wang, H.; Zhang, J.-H.; Liu, Y.-K.; Liu, M.-C. *Asian J. Org. Chem.* **2014**, *3*, 1163.
- [68] Wang, H.; Ren, S.-B.; Zhang, J.; Zhang, W.; Liu, Y.-K. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 6856.
- [69] Rajawinslin, R. R.; Raihan, M. J.; Janreddy, D.; Kavala, V.; Kuo, C.-W.; Kuo, T.-S.; Chen, M.-L.; He, C.-H.; Yao, C.-F. *Tetrahedron* **2014**, *70*, 7505.
- [70] Lv, Y.-H.; Wang, X.; Cui, H.; Sun, K.; Pu, W.-Y.; Li, G.; Wu, Y.-T.; He, J.-L.; Ren, X.-R. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 74917.
- [71] Allmann, T. C.; Moldovan, R. P.; Jones, P. G.; Lindel, T. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 111.

- [72] Chen, Q.; Zeng, J.-K.; Yan, X.-X.; Huang, Y.-L.; Du, Z.-Y.; Zhang, K.; Wen, C.-X. *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 3379.
- [73] Bohlmann, R.; Hauser, A. *Synlett* **2016**, 27, 1870.
- [74] Jiang, X.-J.; Yang, J.-J.; Zhang, F.; Yu, P.; Yi, P.; Sun, Y.-W.; Wang, Y.-Q. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 3154.
- [75] Xie, L.-Y.; Peng, S.; Liu, F.; Yi, J.-Y.; Wang, M.; Tang, Z.; Xu, X.; He, W.-M. *Adv. Synth. Catal.* **2018**, *360*, 4259.
- [76] Shah, S. T. A.; Singh, S.; Guiry, P. J. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 2179.
- [77] Xie, L.-J.; Wang, R.-L.; Wang, D.; Liu, L.; Cheng, L. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 10734.
- [78] Wang, S.-C.; Liu, J.-M.; Niu, L.-B.; Yi, H.; Chiang, C.-W.; Lei, A. *J. Photochem. Photobiol., A* **2018**, *355*, 120.
- [79] Zeng, Y.-J.; Duan, Y.; Zhao, H.; Hu, X.-G. *Chin. J. Org. Chem.* **2018**, *38*, 1712 (in Chinese).
(曾逸杰, 段岳, 赵辉, 胡祥国, 有机化学, **2018**, *38*, 1712.)
- [80] Yadav, J. S.; Reddy, B. V. S.; Sunitha, V.; Reddy, K. S. *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 1203.
- [81] Kumar, B. S.; Reddy, Y. T.; Reddy, P. N.; Kumar, P. S.; Rajitha, B. *J. Heterocyclic Chem.* **2006**, *43*, 477.
- [82] Ranjbar-Karimi, R.; Hashemi-Uderji, S.; Mousavi, M. *J. Iran. Chem. Soc.* **2011**, *8*, 193.
- [83] Heravi, M. R. P. *J. Iran. Chem. Soc.* **2009**, *6*, 483.
- [84] Ye, W.-M.; Li, W.-B.; Zhang, J.-L. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 9879.
- [85] Wei, D.-L.; Li, Y.-R.; Liang, F.-S. *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 3887.
- [86] Yan, D.-M.; Zhao, Q.-Q.; Rao, L.; Chen, J.-R.; Xiao, W.-J. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 16895.
- [87] Gao, Y.-J.; Hider, R. C.; Ma, Y.-M. *RSC Adv.* **2019**, *9*, 10340.
- [88] Chen, J.; Ding, Y.-X.; Gao, Y.-J.; Zhou, D.-H.; Hider, R.; Ma, Y.-M. *ChemistrySelect* **2019**, *4*, 2404.
- [89] He, G.-K.; Li, Y.; Yu, Z.-L.; Chen, Z.-Q.; Tang, Y.-M.; Song, G.-L.; Loh, T. P. *Org. Chem. Front.* **2019**, *6*, 3644.
- [90] Wu, F.; Alom, N. E.; Ariyaratna, J. P.; Nass, J.; Li, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 11676.
- [91] Liu, J.-J.; Wong, C.-H. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 3915.
- [92] Yadav, J. S.; Reddy, B. V. S.; Reddy, C. S. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 1291.
- [93] Shinu, V. S.; Sheeja, B.; Purushothaman, E.; Bahulayan, D. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 4838.
- [94] Sun, K.; Zhu, Z.-H.; Sun, J.-J.; Liu, L.-L.; Wang, X. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 1476.
- [95] Muñiz, K.; Wöste, T. *Synthesis* **2016**, *48*, 816.
- [96] Rezayati, S.; Hajinasiri, R.; Erfani, Z. *Res. Chem. Intermed.* **2016**, *42*, 2567.
- [97] Yan, M.; Zhou, D.-H.; Gao, Y.-J.; Ma, Y.-M. *ChemistrySelect* **2018**, *3*, 13006.
- [98] Cao, Y.; Zhou, D.-H.; Ma, Y.-M. *Can. J. Chem.* **2019**, *97*, 37.
- [99] Gao, Y.-J.; Zhou, D.-H.; Ma, Y.-M. *ChemistrySelect* **2018**, *3*, 9374.
- [100] Sharma, P.; Sharma, R. K. *Chirality* **2019**, *31*, 91.
- [101] Yang, K.; Li, Y.; Ma, Z.-Y.; Tang, L.; Yin, Y.; Zhang, H.; Li, Z.-Y.; Sun, X.-Q. *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, *2019*, 5812.
- [102] Bao, H.-Y.; Hu, X.-J.; Zhang, J.; Liu, Y.-K. *Tetrahedron* **2019**, *75*, 130533.
- [103] Yang, K.; Niu, B.; Ma, Z.-Y.; Wang, H.; Lawrence, B.; Ge, H.-B. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 14045.
- [104] Xu, W.-X.; Dai, X.-Q.; Xu, H.-J.; Weng, J.-Q. *Chin. J. Org. Chem.* **2018**, *38*, 2807 (in Chinese).
(徐雯秀, 戴小强, 徐涵靖, 翁建全, 有机化学, **2018**, *38*, 2807.)
- [105] Kong, Y.-L.; Xu, W.-X.; Ye, F.-X.; Weng, J.-Q. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, *39*, 3065 (in Chinese).
(孔瑶蕾, 徐雯秀, 叶飞霞, 翁建全, 有机化学, **2019**, *39*, 3065.)
- [106] Tréguier, B.; Roche, S. P. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 278.
- [107] Liang, D.-Q.; Li, X.-G.; Lan, Q.; Huang, W.-Z.; Yuan, L.; Ma, Y.-H. *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 2207.
- [108] Liang, D.-Q.; Li, Y.-N.; Gao, S.-L.; Li, R.-L.; Li, X.-G.; Wang, B.-L.; Yang, H. *Green Chem.* **2017**, *19*, 3344.

(Lu, Y.)