

## 亚砷叶立德在 C—H 键活化反应中的应用研究进展

洪超<sup>a</sup> 蒋希程<sup>a</sup> 于书玲<sup>a</sup> 刘占祥<sup>\*,a</sup> 张玉红<sup>\*,a,b</sup><sup>a</sup> 浙江大学化学系 杭州 310027<sup>b</sup> 兰州大学功能有机分子化学国家重点实验室 兰州 730000

**摘要** 过渡金属催化的导向 C—H 键活化反应具有反应效率高、选择性好、原子经济等优点,特别是卡宾前体参与的 C—H 活化反应已经发展成为一种新颖的构筑碳碳键的合成策略。相比于传统的重氮化合物等卡宾前体,亚砷叶立德作为一种新型的卡宾前体,具有易于制备、性质稳定、操作安全等诸多优点,被广泛应用于 C—H 活化反应,可以便捷地转化成各种酰甲基化或环化产物。综述了近几年来亚砷叶立德在 C—H 键活化反应中的应用研究进展,并对其今后的发展趋势进行了展望。

**关键词** 过渡金属; C—H 活化; 卡宾前体; 亚砷叶立德

## Recent Progress on the Application of Sulfoxonium Ylides in C—H Activation

Hong, Chao<sup>a</sup> Jiang, Xicheng<sup>a</sup> Yu, Shuling<sup>a</sup> Liu, Zhanxiang<sup>\*,a</sup> Zhang, Yuhong<sup>\*,a,b</sup><sup>a</sup> Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027<sup>b</sup> State Key Laboratory of Applied Organic Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000

**Abstract** Transition-metal-catalyzed chelation-assisted C—H functionalization has been increasingly explored as an efficient and atom-economical strategy for construction of C—C bonds. In particular, employing the carbene synthons as a coupling partner in C—H activation has been significantly developed. Compared with the traditional carbene precursors such as diazo compounds, sulfoxonium ylides are easier to synthesize and safer in reaction, which can be employed as practical alternatives in metal-carbene reactions. Recently, the coupling reactions of sulfoxonium ylides with organometallic intermediates, generated via C—H bond activation, have been reported. They have served as privileged synthetic skeletons to access *ortho*-C—H acylmethylated or cyclized compounds. The recent progress on the application of sulfoxonium ylides in C—H activation is summarized and the future research direction is prospect.

**Keywords** transition-metal; C—H activation; carbene precursor; sulfoxonium ylide

过渡金属催化的导向 C—H 键活化反应具有反应效率高、选择性好、原子经济等优点,已经发展成为高效构筑碳碳键和碳杂键的新方法<sup>[1]</sup>。通过向反应底物中引入某些可与过渡金属配位的官能团(一般含有 N、O、S、P 等杂原子),拉近过渡金属和被活化 C—H 键之间的距离,进而经由金属环化作用就可以特定地活化导向基团相邻的 C—H 键,从而实现具有区域选择性的 C—H 键官能化反应。经过十几年的深入研究,化学家们已经开发出诸如酰胺、亚胺、醛、酮、羧酸、酯、醇、胺类以及硫醚化合物等一系列含有不同结构骨架的导向基团,

这些导向基的引入解决了传统 C—H 键活化反应中选择性差的问题<sup>[2]</sup>。鉴于此,这类反应已被逐渐应用到各种天然产物、药物以及功能材料的合成上,显示出其广阔的应用前景<sup>[3]</sup>。

目前,卡宾前体参与的 C—H 活化反应已经发展成为一种新的 C—H 键转化类型和方法。传统的卡宾前体多为重氮化合物,这类化合物的制备需要叠氮或者重氮甲烷类衍生物作为原料,同时操作过程中存在试剂毒性和潜在爆炸可能等危险性,因而限制了其广泛应用<sup>[4]</sup>。2017 年,李兴伟课题组<sup>[5]</sup>报道了亚砷叶立德与炔烃通过

\* Corresponding authors. E-mail: liuzhanx@zju.edu.cn; yhzhang@zju.edu.cn

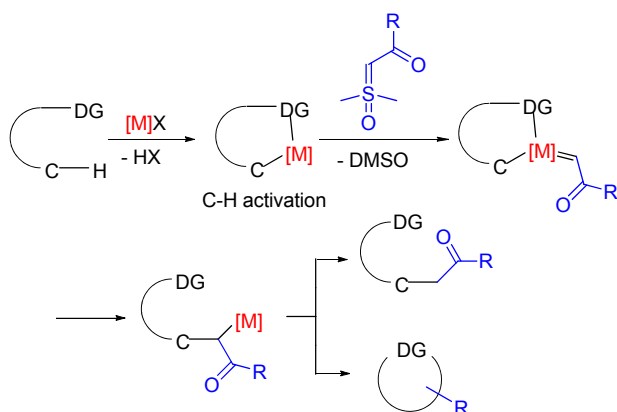
Received July 13, 2020; revised August 28, 2020; published online September 21, 2020.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21672186, 21472165).

国家自然科学基金(Nos. 21672186, 21472165)资助项目。

三价铑催化制备 1-萘酚的反应, 此反应将亚磺叶立德作为卡宾前体应用于 C—H 活化反应. 随后, Aissa 课题组<sup>[6]</sup>和李兴伟课题组<sup>[7]</sup>又分别独立报道了三价铑催化亚磺叶立德与不同芳烃底物的邻位酰甲基化反应. 自此之后, 关于亚磺叶立德参与 C—H 活化反应的报道便层出不穷, 化学家们使用各种不同类型的芳烃底物与亚磺叶立德反应, 并且采用不同的过渡金属(如铑、钌、铱、钴、钯和铜等)进行催化, 顺利合成了许多有应用价值的分子骨架, 从而进一步扩大了亚磺叶立德在 C—H 活化反应中的应用范围.

亚磺叶立德是一种活泼中间体, 可以看成是一个被硫正离子所稳定的  $\beta$ -碳负离子的结构, 作为一种新型的卡宾前体<sup>[8]</sup>, 因其具有易于制备、性质稳定、操作安全等诸多优点, 可以替代重氮化合物应用于 C—H 活化反应之中. 目前, 文献报道的亚磺叶立德参与 C—H 活化反应的机理大致包括以下几步: 首先是过渡金属在导向基(DG)的作用下活化芳烃底物中的 C—H 键形成环金属中间体, 随后亚磺叶立德作为卡宾前体, 通过与过渡金属配位并消除二甲基亚砜(DMSO)得到金属卡宾物种, 再经过金属卡宾的迁移插入和质子化等过程, 最终实现芳烃的酰甲基化或环化反应(Scheme 1).



图式 1 利用亚磺叶立德作卡宾前体的 C—H 官能团化反应机理

Scheme 1 Mechanism of C—H functionalization using sulfoxonium ylides as carbene precursors

本文主要从以下三种类型综述亚磺叶立德参与的 C—H 活化反应研究进展: 第一种类型是亚磺叶立德作为  $C_1$  或  $C_2$  合成子与各种含有不同导向基的底物发生偶联或者环化反应; 第二种类型是亚磺叶立德作为无痕导向基在过渡金属的螯合辅助作用下实现其邻位 C—H 键的官能团化; 第三种类型是亚磺叶立德在特定的金属钌催化下发生自身的偶联环化反应.

## 1 亚磺叶立德作偶联子参与 C—H 活化反应

本部分依次介绍亚磺叶立德在铑(Rh)、钌(Ru)、铱

(Ir)、钴(Co)、钯(Pd)、铜(Cu)等金属的催化作用下, 与含有各种导向基的底物经由 C—H 活化反应构建相应的目标产物, 其中, 铑催化的应用最为广泛. 在这些反应中, 亚磺叶立德分子的亚磺基既是活化基团, 也作离去基团, 在底物的导向基和过渡金属的共同作用下, 可以实现多种底物芳烃的 C—H 键官能化反应.

### 1.1 铑催化亚磺叶立德作偶联子参与 C—H 活化反应

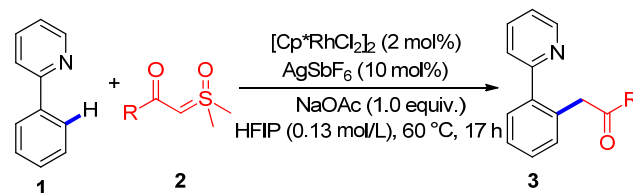
目前, 在各种金属催化的亚磺叶立德作偶联子参与的 C—H 活化反应中, 金属铑的应用是最为广泛的. 本部分根据与亚磺叶立德反应的底物中导向原子的不同, 主要按照 N 导向、O 导向和活泼亚甲基导向等三种类型进行具体介绍.

#### 1.1.1 含氮基团导向的铑催化亚磺叶立德作偶联子参与的 C—H 活化反应

含氮导向基的种类较为繁多, 氮杂环、亚胺、酰胺、苯肼和亚硝基化合物等都可以与亚磺叶立德进行偶联环化反应, 其中, 氮杂环导向的应用又较为广泛.

##### 1.1.1.1 氮杂环导向的铑催化亚磺叶立德参与的 C—H 活化反应

2017 年, Aissa 课题组<sup>[6]</sup>报道了三价铑催化亚磺叶立德 2 与芳基吡啶 1 的交叉偶联反应. 反应采用活性较高的二氯(五甲基环戊二烯基)合铑(III)二聚体  $\{[Cp^*RhCl_2]_2\}$  为催化剂, 在六氟锑酸银( $AgSbF_6$ )和醋酸钠( $NaOAc$ )的共同作用下形成活性更高的铑复合物催化剂, 再在吡啶 N 的导向下完成对底物 2-苯基吡啶邻位 C—H 键的活化, 以中等至良好的产率得到邻位酰甲基化产物 3. 值得注意的是, 溶剂六氟异丙醇(HFIP)在促进反应方面起到了关键作用. 此外, 该反应同样适用于吡啶基、嘧啶基、喹啉、脒和 N-甲氧基苯甲酰胺等导向的底物, 从而扩大了反应的应用范围, 因此, 该策略可以作为一种实现芳烃邻位 C—H 键酰甲基化的有效方法(Scheme 2).

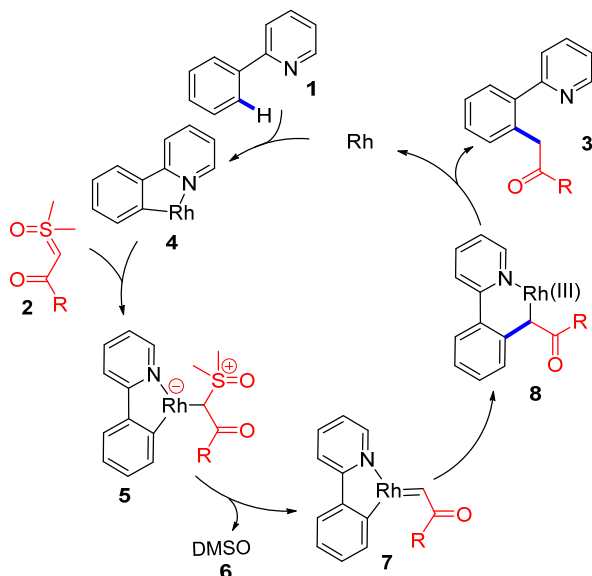


图式 2 三价铑催化的 2-苯基吡啶与亚磺叶立德交叉偶联反应

Scheme 2 Rhodium(III)-catalyzed cross-coupling reaction of 2-phenylpyridines with sulfoxonium ylides

相关探究实验阐明了该反应的机理: 首先是 2-苯基吡啶 1 中的 N 原子与金属 Rh(III)配位从而活化邻位 C—H 键生成五元环铑中间体 4, 然后亚磺叶立德与铑

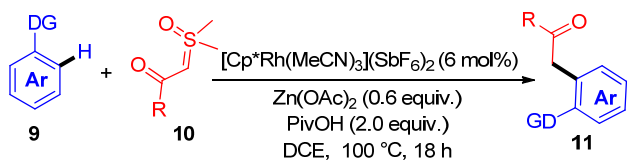
配位形成 C—Rh 键中间体 **5**, 随后经过  $\alpha$ -消除脱掉二甲基亚砜(**6**), 得到关键的五元环铑卡宾物种 **7**, 再经迁移插入生成六元环铑中间体 **8**, 最后, 该中间体通过还原消除等步骤得到偶联产物 **3**, 完成催化循环的同时再生铑催化剂(Scheme 3).



图式 3 2-苯基吡啶的邻位 C—H 活化/环化机理

Scheme 3 Mechanism of C—H activation and cyclization of 2-phenylpyridines

与此同时, 李兴伟课题组<sup>[7]</sup>报道了一例铑催化亚砷叶立德 **10** 与芳烃 **9** 的酰甲基化反应. 与 Aïssa 等<sup>[6]</sup>的工作相比, 该反应选用  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{MeCN})_3](\text{SbF}_6)_2$  作为催化剂, 以二氯乙烷为溶剂, 在酸性条件下即可以很好地进行. 该反应对于亚砷叶立德具有良好的官能团耐受性, 除了芳基外, 含有烷基或噻吩基的亚砷叶立德均反应良好. 此外, 该方法适用的芳烃底物除了常用的 2-苯基吡啶之外, 还包括 *N*-(2-吡啶基)咪唑、1-苯基吡啶以及噻吩作为导向基等多种芳烃, 值得注意的是, 反应中还观察到咪唑啉 C(7)—H 的烷基化产物(Scheme 4).

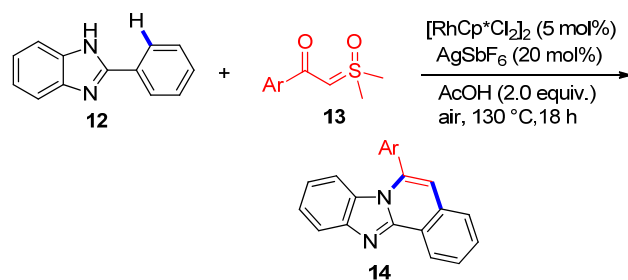


图式 4 Rh(III)催化芳烃的 C—H 键酰甲基化反应

Scheme 4 Rh(III)-catalyzed C—H acylmethylation of arenes

2018 年, 成江课题组<sup>[9]</sup>报道了  $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$  催化 2-芳基-1*H* 苯并[d]咪唑(**12**)与亚砷叶立德 **13** 的偶联环化反应, 以中等至良好的产率得到了苯并咪唑并[2,1-*a*]异喹啉类化合物 **14**. 该反应经历了一系列连续的邻位 C—H 官能团化和环化反应, 为合成复杂的杂环化合物提供了

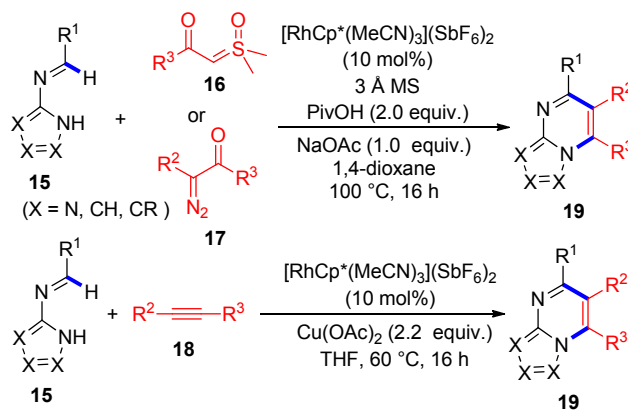
一种简洁高效的合成策略(Scheme 5).



图式 5 铑催化 2-芳基-1*H* 苯并[d]咪唑与亚砷叶立德的环化反应

Scheme 5 Rhodium-catalyzed annulation of 2-aryl-1*H*-benzo[d]imidazoles and sulfoxonium ylides

同年, Ellman 课题组<sup>[10]</sup>报道了 Rh(III)催化 *N*-唑啉亚胺 **15** 分别与亚砷叶立德 **16**、重氮酮 **17** 以及取代炔烃 **18** 等底物的环化反应, 该方法利用亚胺基导向实现 C—H 键的活化, 其中 *N*-唑啉亚胺 **15** 与亚砷叶立德 **16** 或重氮酮 **17** 反应需要氧化还原中性条件, 而 *N*-唑啉亚胺 **15** 与取代炔烃 **18** 则需要在氧化性条件下才可以进行, 这些反应都可以得到一系列的多取代咪唑并嘧啶类化合物 **19** (Scheme 6).

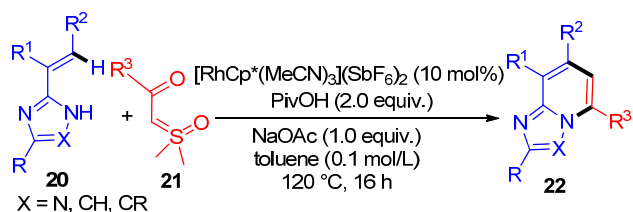


图式 6 Rh(III)催化 *N*-唑啉亚胺的 C—H 活化/环化反应

Scheme 6 Rhodium(III)-catalyzed C—H activation/annulation reaction of *N*-azoloimines

Ellman 课题组<sup>[11]</sup>还发展了三价铑催化 *C*-烯基唑 **20** 与亚砷叶立德 **21** 的偶联环化反应, 最终得到多取代的桥头 N 耦合的[5,6]-双环杂环化合物 **22**. 该反应具有良好的底物普适性, 各种芳基、杂芳基以及烷基取代的亚砷叶立德均能够与芳烃底物以中等至良好的产率得到目标产物. 此外, 含有各种取代基的 *C*-烯基咪唑以及 *C*-烯基三唑也都能够很好地进行反应(Scheme 7).

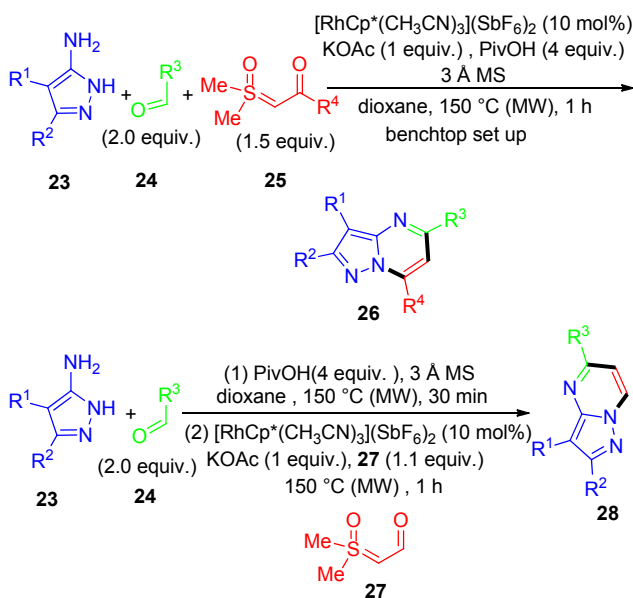
随后, Ellman 课题组<sup>[12]</sup>进一步研究了三价铑催化氨基吡啶 **23**、醛 **24** 和亚砷叶立德 **25** 等的三组分环化反应, 通过该方法快速合成了一系列吡啶并[1,5-*a*]嘧啶类化合物 **26**, 丰富了桥头 N 耦合[5,6]-双环杂环化合物的合成



图式 7 三价铑催化 *C*-烯基唑与亚砷叶立德 *C*—H 官能团化反应

Scheme 7 Rhodium(III)-catalyzed C—H functionalization of *C*-alkenyl azoles with sulfoxonium ylides

策略。该反应采用微波加热条件而且是“一锅反应法”有效缩短了反应时间。此外，该反应还首次将甲酰基亚砷叶立德 27 应用于金属催化的化学反应中，成功得到了单取代嘧啶环的目标产物 28，与前面反应条件不同的是，甲酰基亚砷叶立德 27 参与的三组分反应采用“两步”反应的策略，先用氨基吡唑 23 与醛 24 缩合得到亚胺，再加入甲酰基亚砷叶立德进行后续的 *C*—H 官能团化和环化反应，最终得到产物 28，这样可以有效避免甲酰基亚砷叶立德 27 和醛 24 同时存在时与氨基吡唑 23 发生竞争反应的可能性，进而可以提高反应的转化率 (Scheme 8)。

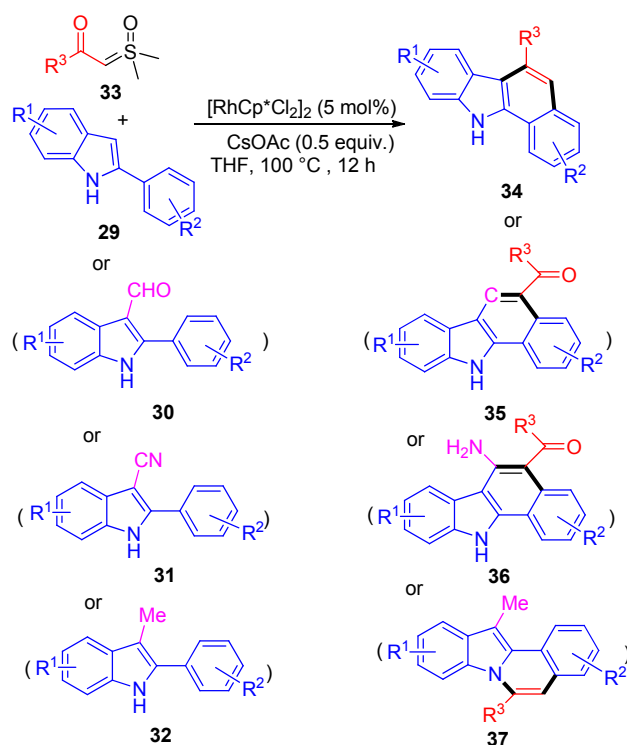


图式 8 氨基吡唑、醛和亚砷叶立德三组分经由 *C*—H 活化的偶联反应

Scheme 8 Three-component coupling of aminopyrazoles, aldehydes and sulfoxonium ylides via C—H activation

范学森课题组<sup>[13]</sup>利用不同的 2-芳基吡啶衍生物 29~32 分别与亚砷叶立德 33 在三价铑催化下有选择性地合成了各种苯并[*a*]咪唑 34~36 和咪唑并[2,1-*a*]异喹啉类化合物 37，首次将亚砷叶立德 33 用作稳定卡宾前体和 *C*<sub>2</sub> 合成子参与反应合成此类耦合杂芳烃。另外，与

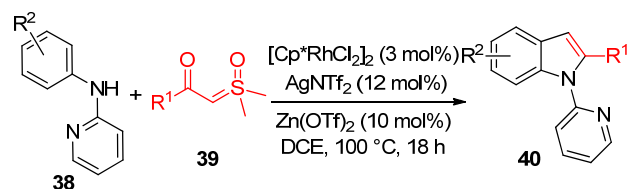
先前报道的方法相比，该策略具有反应效率高、底物稳定且易于获得、产物具有多样性以及区域选择性良好等诸多优势 (Scheme 9)。



图式 9 三价铑催化 2-芳基吡啶与亚砷叶立德的 *C*—H 官能团化反应

Scheme 9 Rh(III)-catalyzed C—H functionalization of 2-arylindoles with sulfoxonium ylides

2019 年，吴养洁课题组<sup>[14]</sup>报道了 Rh(III)催化 *N*-苯基-吡啶-2-胺 38 与亚砷叶立德 39 在氧化还原中性条件下的偶联环化反应，提供了一种高效合成咪唑类衍生物 40 的方法。反应产物的获得大致经过了一个 *C*—H 烷基化-亲核环化的串联反应过程。此外，该反应具有良好的区域选择性，不需要外加氧化剂，并且底物具有良好的官能团耐受性，从而扩大了反应的应用范围 (Scheme 10)。

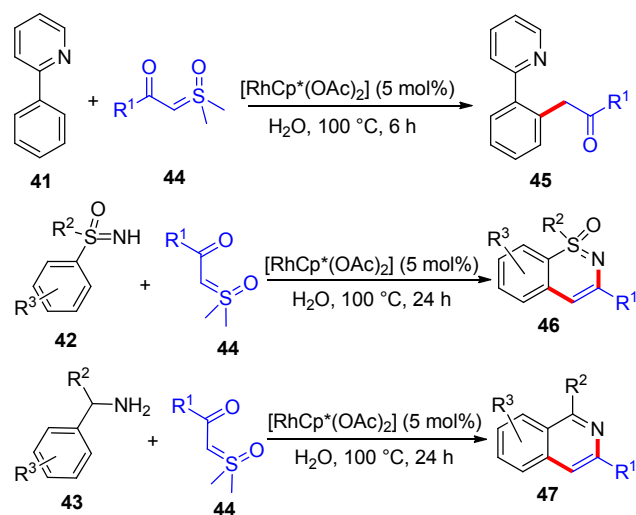


图式 10 三价铑催化 *N*-苯基-吡啶-2-胺与亚砷叶立德的分子间环化反应

Scheme 10 Rhodium(III)-catalyzed intermolecular cyclization of *N*-phenylpyridin-2-amine with sulfoxonium ylides

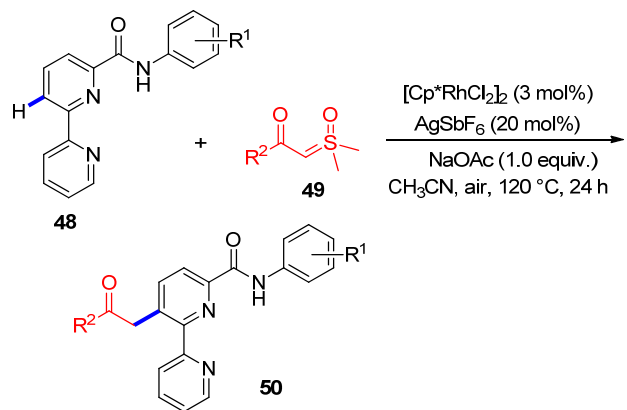
2019 年，该课题组<sup>[15]</sup>又开发了基于绿色化学的 *C*—H 活化反应，利用几类不同的含氮芳烃 41~43 分别与

亚砷叶立德 **44** 在水相中经由偶联或环化反应合成了一系列有用的氮杂环化合物 **45~47**。由于反应采用水作为溶剂, 相比于有机溶剂, 有效减少了反应及后处理所带来的污染, 同时也进一步扩大了反应在制药、生物化学和化学领域的应用(Scheme 11)。



图式 11 水介导的芳烃与亚砷叶立德的 C—H 活化反应  
Scheme 11 Water-mediated C—H activation of arenes with sulfoxonium ylides

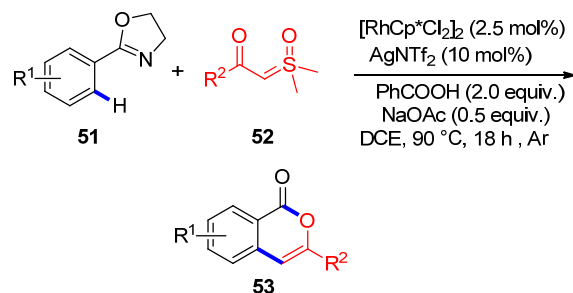
2019 年, 程国林课题组<sup>[16]</sup>报道了 2,2'-联吡啶-6-甲酰胺 **48** 与亚砷叶立德 **49** 在三价铑与银盐作用下的反应, 顺利得到区域选择性的 C(3)位酰甲基化产物 **50**。研究发现, 该反应的转化很大程度上依赖于溶剂的种类, 在质子溶剂或高极性溶剂中均不能生成目标产物, 最终选用乙腈作为最佳反应溶剂。该策略包含一个“翻转环金属化”过程, 在底物 C(3)位进行特定的偶联反应。并以较高的产率得到目标产物, 同时该反应还具有广泛的底物范围和良好的官能团耐受性(Scheme 12)。



图式 12 三价铑催化的区域选择性 C(3)—H 酰甲基化反应  
Scheme 12 Rhodium(III)-catalyzed regioselective C(3)—H acylmethylation reaction

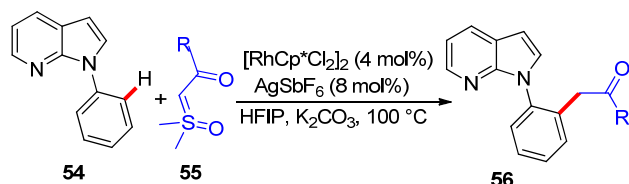
2019 年, 汪清民课题组<sup>[17]</sup>利用 2-苯基噁唑啉 **51** 与

亚砷叶立德 **52** 偶联环化合成了异香豆素类衍生物 **53**。反应的转化包括三价铑催化的 2-苯基噁唑啉 **51** 邻位 C—H 键活化、烯醇氧对亚胺的亲核加成以及酸促进的水解等一系列主要步骤, 最终得到取代的异香豆素产物 **53**。该方法操作简单, 并且表现出良好的区域选择性(Scheme 13)。



图式 13 三价铑催化 2-苯基噁唑啉与亚砷叶立德的环化反应  
Scheme 13 Rh(III)-catalyzed annulation reaction between 2-phenyl-oxazolines and sulfoxonium ylides

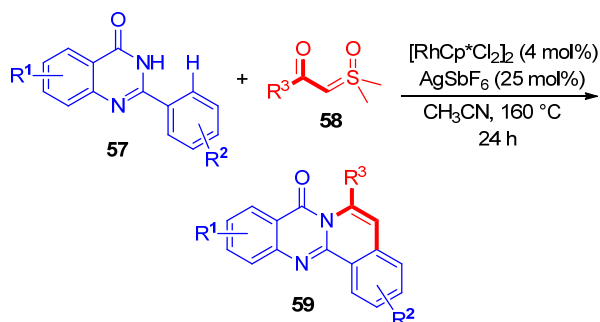
2020 年, 胥波课题组<sup>[18]</sup>利用 *N*-芳基-7-氮杂吡啶 **54** 作为芳烃底物与亚砷叶立德 **55** 反应, 在常用的三价铑催化剂和银盐条件下, 即可顺利得到相应的酰甲基化产物 **56**。该反应使用 7-氮杂吡啶部分作为导向基, 具有很高的区域选择性, 该方法为合成 7-氮杂吡啶衍生物提供了一种新的思路(Scheme 14)。



图式 14 三价铑催化 *N*-芳基-7-氮杂吡啶与亚砷叶立德的 C—H 环化反应  
Scheme 14 Rh(III)-catalyzed C—H annulation reaction of *N*-aryl-7-azaindoles with sulfoxonium ylides

最近, Szostak 课题组<sup>[19]</sup>发展了三价铑催化 2-芳基噁唑啉-4(3*H*)-酮 **57** 与亚砷叶立德 **58** 的[4+2]环化反应, 反应以良好的产率得到 C(6)-取代的异噁唑啉并[1,2-*b*]噁唑啉衍生物 **59**。该反应是迄今为止报道的合成内酰胺稠杂环化合物最直接有效的方法, 具有出色的 *N*-内酰胺环化选择性, 同时具有操作简单和底物范围广的特点。此外, 研究人员还初步探究了此类化合物的生物活性, 实验结果表明, 这类多环稠杂芳烃具有抑制某些癌变细胞生长的作用(Scheme 15)。

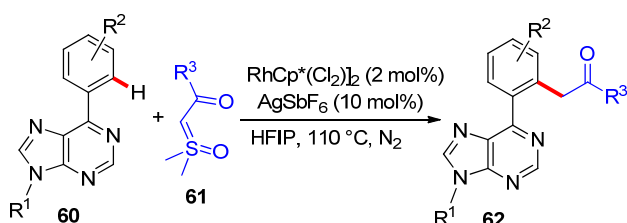
而后, 胥波课题组<sup>[20]</sup>在之前工作<sup>[18]</sup>的基础上, 采用相似的策略, 采用底物 6-芳基噁唑 **60** 与亚砷叶立德 **61** 发生 C—H 活化反应, 也顺利得到了相应的酰甲基化产



图式 15 三价铑催化 2-芳基喹唑啉-4(3H)-酮与亚砷叶立德的 C—H 环化反应

**Scheme 15** Rh(III)-catalyzed C—H annulation reaction of 2-arylquinazolin-4(3H)-ones with sulfoxonium ylides

物 62, 该反应同样具有良好的区域选择性和底物官能团耐受性(Scheme 16).



图式 16 三价铑催化 6-芳基嘌呤与亚砷叶立德的 C—H 酰甲基化反应

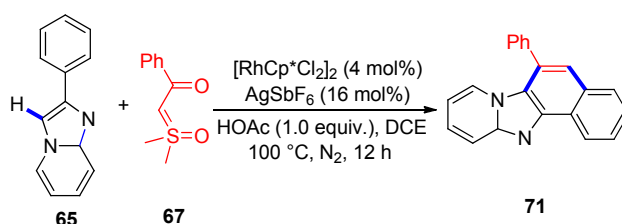
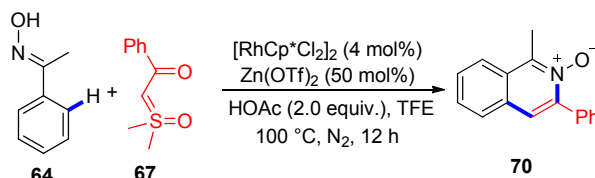
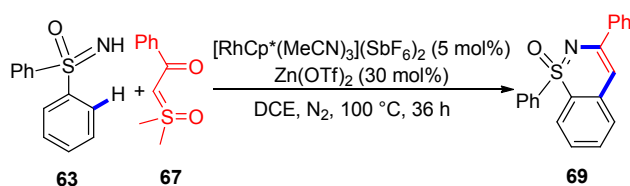
**Scheme 16** Rh(III)-catalyzed C—H acylmethylation of 6-aryl-purines with sulfoxonium ylides

#### 1.1.1.2 亚胺导向的铑催化亚砷叶立德参与的 C—H 活化反应

2018 年, 李兴伟课题组<sup>[21]</sup>使用亚砷亚胺 63、酮脒 64、咪唑并吡啶 65、亚胺 66 等几种不同含 N 亲核导向基与亚砷叶立德 67 或 68 发生 C—H 活化/环化反应, 构建了 1,2-苯并噻嗪 69、异喹啉 N-氧化物 70、咪唑并吡啶稠环芳烃 71 以及异喹啉 72 等多种很有用的含氮杂环类化合物(Scheme 17).

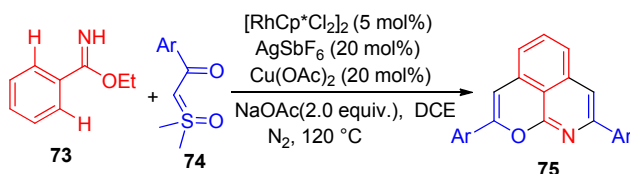
2018 年, 成江课题组<sup>[22]</sup>利用三价铑催化苯甲酰亚胺酸乙酯 73 与亚砷叶立德 74 发生邻位双 C—H 活化和双环化反应, 通过“一锅法”成功地构建了三元环的杂环骨架 75. 经过紫外/可见光谱和荧光光谱测定发现, 这类稠杂环化合物具有潜在的光电性能(Scheme 18).

经过探究实验发现, 首先是三价铑催化剂活化苯甲酰亚胺酸乙酯 73 的邻位 C—H 键, 进而形成五元环铑中间体 76, 然后 76 与亚砷叶立德 74 配位生成中间体 77, 紧接着消除 DMSO 后得到铑卡宾物种 78, 物种 78 经过迁移插入和水解可以依次得到中间体 79 和 80. 最后, 中间体 80 再重复一次催化循环(II~V)和脱水脱醇的缩合过程就可以得到双环化目标产物 75 (Scheme 19).



图式 17 Rh(III)催化芳烃与亚砷叶立德的偶联环化反应

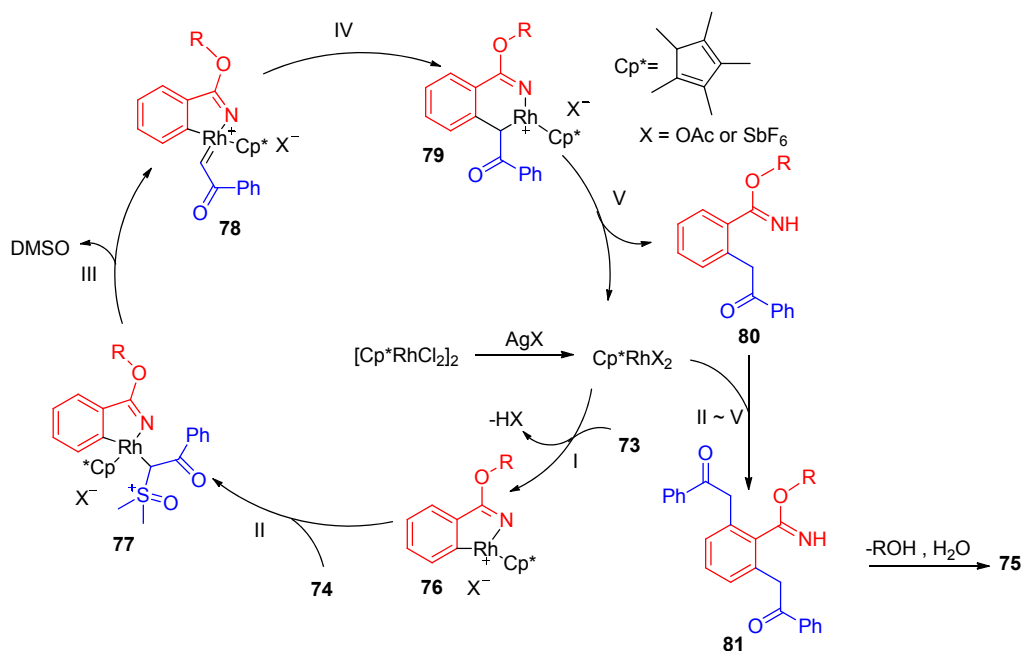
**Scheme 17** Rhodium(III)-catalyzed annulative coupling between arenes and sulfoxonium ylides



图式 18 苯甲酰亚胺酸乙酯与亚砷叶立德的双邻位 C—H 官能团化和双环化反应

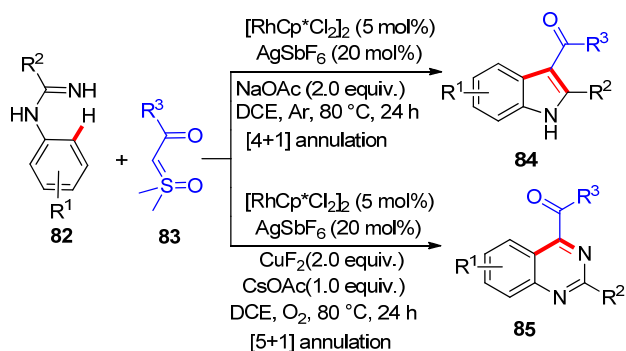
**Scheme 18** Dual *ortho*-C—H functionalization and dual cyclization between ethylbenzimidates and sulfoxonium ylides

2019 年, 吴勇课题组<sup>[23]</sup>报道了 N-芳基脒 82 与亚砷叶立德 83 经由添加剂控制的选择性 C—H 活化/环化反应, 得到了咪唑 84 和喹唑啉 85 两种不同的产物. 在该合成策略中, 添加剂的种类起到了关键作用, 当使用醋酸钠( $\text{NaOAc}$ )时, 反应主要是经过[4+1]环化反应得到咪唑产物 84, 当换用添加剂氟化铜/醋酸铯( $\text{CuF}_2/\text{CsOAc}$ )时, 优先发生[5+1]环化反应得到喹唑啉产物 85. 因此, 该策略提供了一种全新的合成氮杂环的有效方法, 可以将其运用到化学合成和药物分子的设计之中 (Scheme 20).



图式 19 苯甲酰亚胺酸乙酯与亚砷叶立德的双 C—H 官能团化和双环化反应机理

Scheme 19 Mechanism of dual C—H functionalization and dual cyclization between ethylbenzimidates and sulfoxonium ylides



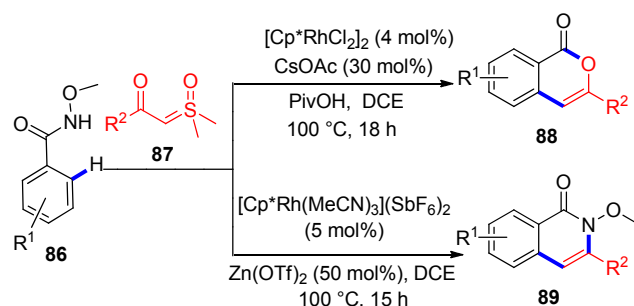
图式 20 添加剂控制的 *N*-芳基脒与亚砷叶立德的选择性 C—H 活化/环化反应

Scheme 20 Additive-controlled selective C—H activation/annulation of *N*-arylamidines and sulfoxonium ylides

### 1.1.1.3 其它含 N 基团导向的铑催化亚砷叶立德参与的 C—H 活化反应

2018 年, 李兴伟等<sup>[24]</sup>利用 *N*-甲氧基苯甲酰胺 **86** 作导向基, 与亚砷叶立德 **87** 在酸性条件下发生环化反应, 选择性地合成了异香豆素 **88** 或异喹啉酮 **89** 两种不同产物. 由于 *N*-甲氧基酰胺基团同时包含亲核和亲电位点, 该策略正是利用这两个位点反应活性的差别而得到两种不同的产物(Scheme 21).

2018 年, Kim 课题组<sup>[25]</sup>和成江课题组<sup>[26]</sup>先后报道了 Rh(III)催化偶氮苯 **90** 与亚砷叶立德 **91** 的[4+1]环化反应, 合成了一系列 3-酰基-(2*H*)-吡啶类化合物 **92**. 两组反应的条件和机理都很相似, 值得注意的是, 二价铜盐作为氧化剂对中间体的环化起到了重要作用. 在两组的

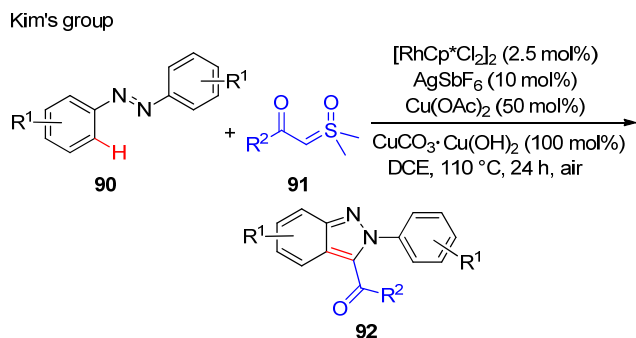


图式 21 Rh(III)催化 *N*-甲氧基苯甲酰胺的邻位 C—H 活化/环化反应

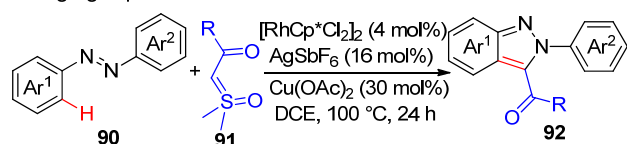
Scheme 21 Rh(III)-catalyzed C—H activation/annulation reaction of *N*-methoxybenzamides

工作中, 底物偶氮苯 **90** 可以同时适用于对称或者不对称的偶氮苯, 其中对称偶氮苯能够以中等至良好的产率得到吡啶产物 **92**. 而对于不对称偶氮苯参与的环化反应, 具有给电子基的苯环要比具有吸电子基的苯环优先反生 C—H 活化, 并且反应会同时得到两个同分异构体的混合产物. 此外, 对于亚砷叶立德 **91**, 芳基取代和烷基取代的底物, 都能很好地参与环化反应(Scheme 22).

2019 年, 谢吴成课题组<sup>[27]</sup>和我们课题组<sup>[28]</sup>先后报道了三价铑催化的芳肼 **93** 与亚砷叶立德 **94** 的偶联环化反应, 两种方法都得到了 1-氨基-2-取代的吡啶类衍生物 **95**. 通过比较发现, 两组反应都是在氧化还原中性条件下进行, 前者使用 1,2-二氯乙烷(DCE)作溶剂, 后者采用四氢呋喃作溶剂, 都以中等至良好的收率得到了目标产物(Scheme 23).

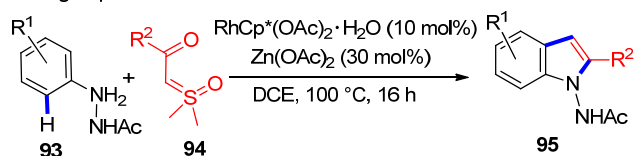


Cheng's group

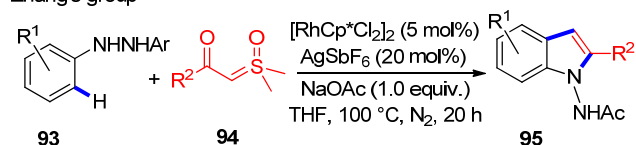


图式 22 三价铑催化偶氮苯与亚砷叶立德的[4+1]环化反应  
Scheme 22 Rhodium(III)-catalyzed [4+1] annulation of azobenzenes with sulfoxonium ylides

Xie's group



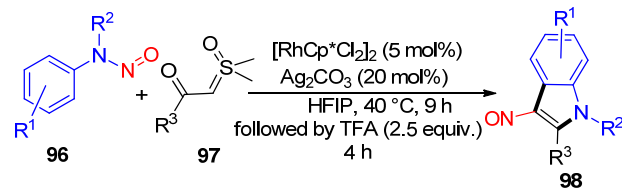
Zhang's group



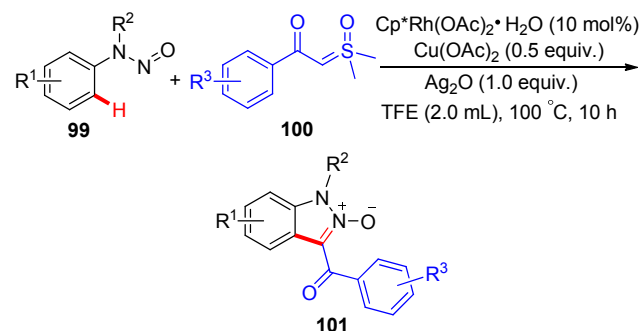
图式 23 三价铑催化芳肼与亚砷叶立德的环化反应  
Scheme 23 Rhodium(III)-catalyzed annulation of arylhydrazines with sulfoxonium ylides

2020 年, 吴养洁课题组<sup>[29]</sup>报道了三价铑催化的 *N*-亚硝基苯胺 **96** 与亚砷叶立德 **97** 的“一锅法”串联反应, 成功得到 3-亚硝基吡啶类产物 **98**, 从而进一步拓展了吡啶类化合物的合成策略. 反应经历了 C—H 键的酰甲基化和三氟乙酸(TFA)介导的亚硝基转移/环化等一系列连续过程. 该反应中, *N*-亚硝基苯胺 **96** 有两重作用, 既作导向基又作内源的亚硝化试剂, 因而使反应具有很高的原子经济性(Scheme 24).

最近, 黄国生课题组<sup>[30]</sup>利用 *N*-亚硝基苯胺 **99** 与亚砷叶立德 **100** 在三价铑催化作用下经由酰甲基化/环化等步骤, 顺利合成了取代的吡啶 *N*-氧化物类产物 **101**. 该反应采用了与吴养洁课题组<sup>[29]</sup>相似的底物, 两组反应中底物亚硝基都作为无痕导向基参与反应, 所不同的是, 该反应首先通过“协同金属-质子化”过程得到酰甲基化产物, 随后在醋酸铜和氧化银的共同作用下发生环化和氧化反应, 最终得到相应的产物 **101** (Scheme 25).



图式 24 三价铑催化 *N*-亚硝基苯胺与亚砷叶立德的环化反应  
Scheme 24 Rhodium(III)-catalyzed cyclization of *N*-nitrosoanilines with sulfoxonium ylides



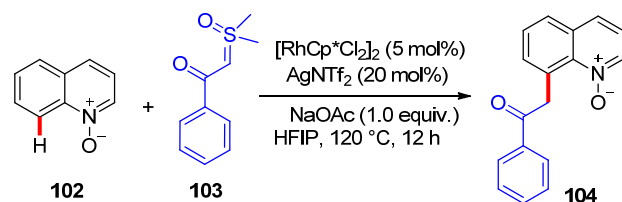
图式 25 三价铑催化 *N*-亚硝基苯胺与亚砷叶立德的酰甲基化/环化反应

Scheme 25 Rhodium(III)-catalyzed acylmethylation/cyclization of *N*-nitrosoanilines with sulfoxonium ylides

### 1.1.2 含氧基团导向的铑催化亚砷叶立德作偶联子参与的 C—H 活化反应

相比于 N 导向基, O 导向基的种类相对较少, 较为常见的有极性  $\text{N}^+-\text{O}^-$  键、羰基和羟基等.

2018 年, 崔秀灵课题组<sup>[31]</sup>报道了三价铑催化喹啉-*N*-氧化物 **102** 与亚砷叶立德 **103** 的 C(8)—H 官能团化反应, 反应中  $\text{N}^+-\text{O}^-$  基团作为导向基在空气氛围下就可以区域选择性地得到 C(8)—H 酰甲基化产物 **104**. 该方法具有广泛的底物适用范围, 而且避免了外源氧化剂的加入 (Scheme 26).

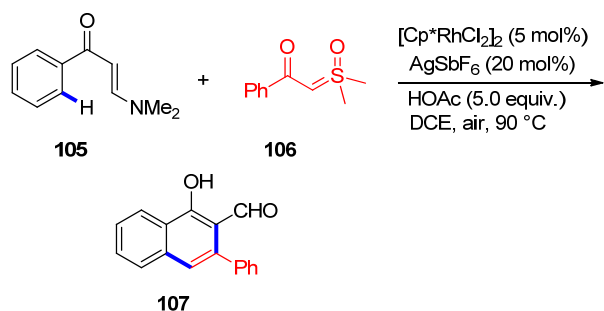


图式 26 三价铑催化喹啉-*N*-氧化物与亚砷叶立德的 C(8)—H 酰甲基化反应

Scheme 26 Rh(III)-catalyzed selective C(8)—H acylmethylation of quinoline *N*-oxides with sulfoxonium ylides

2019 年, 王祯莲课题组<sup>[32]</sup>报道了三价铑催化烯胺酮 **105** 与亚砷叶立德 **106** 的邻位 C—H 键活化/环化反应, 以中等至良好的产率得到了多取代的萘酚类产物 **107**. 值得注意的是, 该反应中烯胺酮 **105** 同时起到导向和环

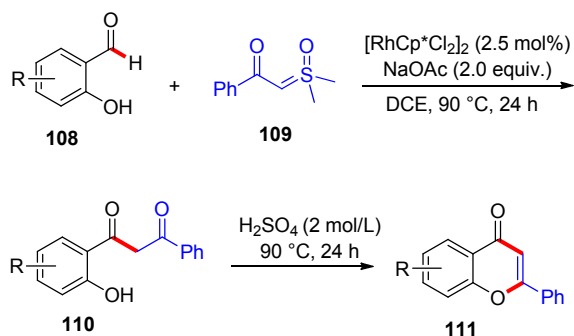
化的双重作用(Scheme 27).



图式 27 三价铑催化烯胺酮与亚砷叶立德的 C—H 活化/环化反应

**Scheme 27** Rhodium-catalyzed C—H activation/cyclization of enaminones with sulfoxonium ylides

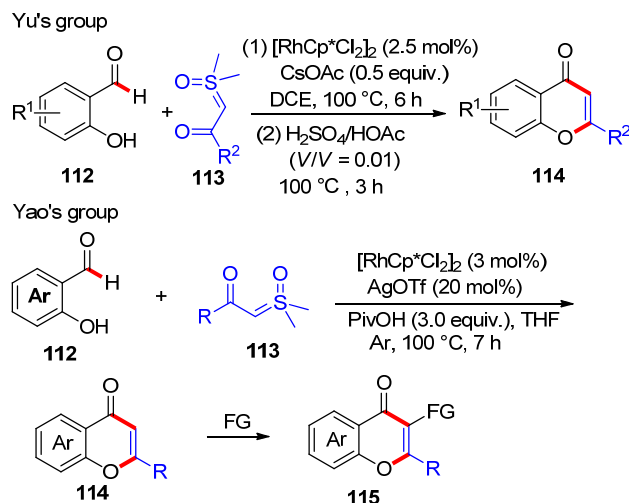
2019 年, 黄志真课题组<sup>[33]</sup>报道了三价铑催化亚砷叶立德 **109** 与水杨醛 **108** 的醛基 C—H 活化反应. 实验发现, 各种取代的水杨醛 **108** 和亚砷叶立德 **109** 都能很好地适应反应条件, 并以中等至良好的产率得到相应地偶联产物 **110**. 反应设计醛基 C(sp<sup>2</sup>)—H 的活化和铑卡宾体的插入等两个关键步骤. 此外, 反应中得到的偶联产物继续用硫酸处理, 通过脱水环化的“一锅法”可以得到一系列的黄酮类化合物 **111** (Scheme 28).



图式 28 三价铑催化的醛基 C—H 官能团化反应

**Scheme 28** Rh(III)-catalyzed aldehydic C—H functionalization reaction

同年, 俞传明课题组<sup>[34]</sup>与姚和权课题组<sup>[35]</sup>也都报道了类似的工作, 两组都用三价铑催化水杨醛 **112** 与亚砷叶立德 **113** 反应合成了类黄酮化合物 **114**. 通过比较发现, 两者都是先在铑催化剂作用下活化醛基氢进而与亚砷叶立德生成偶联产物, 再经分子内环化脱水过程得到最终的目标产物. 在此工作的基础上, 姚和权课题组继续利用所得到的类黄酮产物 **114** 进行 C(3)位的 C—H 官能团化反应, 反应得到了一系列结构多样的 2,3-二取代的类黄酮产物 **115**, 进一步拓展了该策略的合成应用范围(Scheme 29).



图式 29 三价铑催化水杨醛与亚砷叶立德的 C—H 活化/环化反应

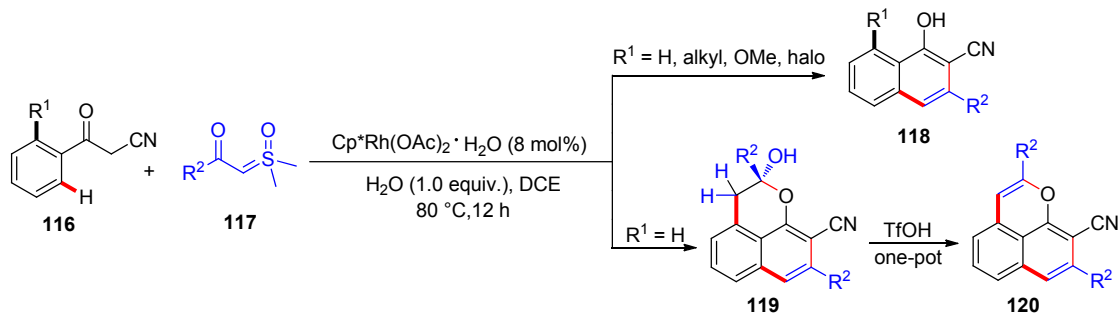
**Scheme 29** Rh(III)-catalyzed C—H activation/annulation of salicylaldehydes with sulfoxonium ylides

### 1.1.3 活泼亚甲基导向的铑催化亚砷叶立德作偶联子参与的 C—H 活化反应

除了上述提到的含 N 杂环和含 O 类导向基团外, 2-羰基乙腈等含有活泼亚甲基的底物也可以在金属铑的催化下与亚砷叶立德发生 C—H 活化反应, 反应中活泼亚甲基可以与 Rh 配位, 进而活化芳环的邻位 C—H 键, 形成相应的环铑中间体, 接着再与亚砷叶立德进行后续的反应.

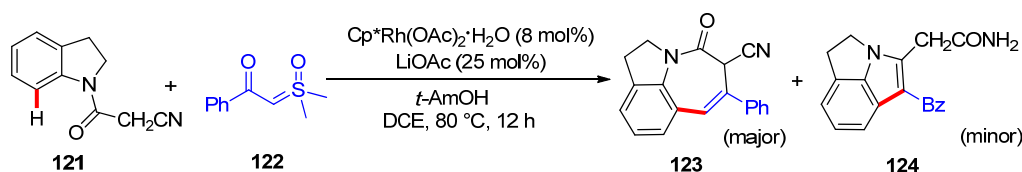
2018 年, 李兴伟课题组<sup>[36]</sup>发展了三价铑催化苯甲酰乙腈 **116** 与亚砷叶立德 **117** 通过控制邻位不同取代基来制备单环化产物和双环化产物的合成策略. 在该策略中, 亚砷叶立德作为 C<sub>2</sub> 合成子与苯甲酰乙腈反应得到 1-萘酚 **118** 或二氢萘并[1,8-*bc*]吡喃 **119**. 需要注意的是, 只有当底物苯甲酰乙腈的一个邻位含有取代基时, 才能产生 1-萘酚产物 **118**, 否则, 就会得到二氢萘并[1,8-*bc*]吡喃 **119**, 该产物在三氟甲烷磺酸存在下可以通过“一锅法”进一步脱水得到萘并[1,8-*bc*]吡喃 **120**. 萘并[1,8-*bc*]吡喃骨架大多存在于各种天然产物中, 表现出广泛的生物活性和光电性能, 该方法可以高效快捷地合成此类化合物, 并且具有广泛的底物普适性(Scheme 30).

随后, 李兴伟课题组<sup>[37]</sup>发展了三价铑催化亚砷叶立德 **122** 与 *N*-(氰基乙酰基)二氢吡啶 **121** 的[5+2]环化反应, 在温和条件下高效而有选择性地构建了含有七元环结构的三环稠合芳烃 **123**, 这些七元环骨架具有重要的合成和生物学意义, 此外, 反应中还会生成少量五元环稠合的三环副产物 **124** (Scheme 31).

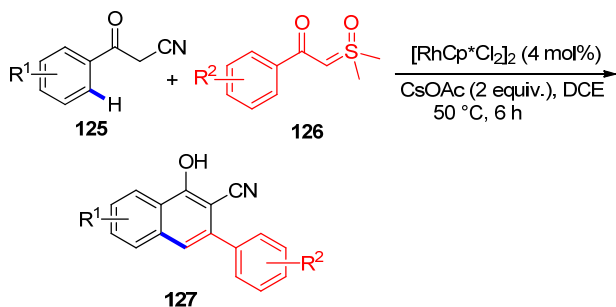


图式 30 Rh(III)催化苯甲酰乙腈与亚砷叶立德的反应

Scheme 30 Rh(III)-catalyzed reaction of benzoylacetonitriles with sulfoxonium ylides

图式 31 Rh(III)催化 *N*-(氰基乙酰基)二氢吲哚与亚砷叶立德的 C—H 活化反应Scheme 31 Rh(III)-catalyzed C—H activation reaction of *N*-cyanoacetylindolines with sulfoxonium ylides

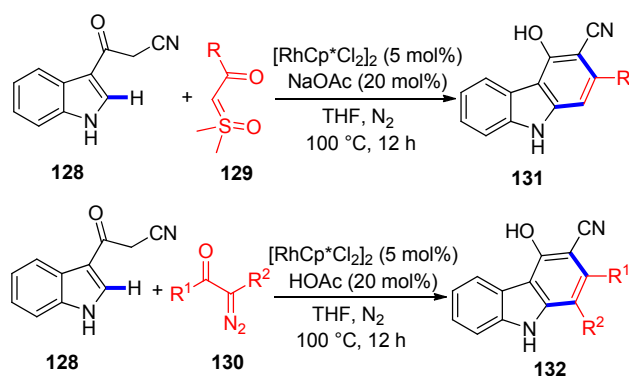
几乎同时, 周宇课题组<sup>[38]</sup>开发了 Rh(III)催化的苯甲酰乙腈 **125** 和亚砷叶立德 **126** 的偶联/环化反应, 顺利得到了 3-取代的萘酚产物 **127**. 此反应中, 使用醋酸铯替代水作添加剂, 降低了反应温度, 同时缩短了反应时间, 反应只得到唯一的产物 1-萘酚 **127**, 该产物经过进一步反应可以转化为药物心得安的衍生物, 也可以转化为萘并[1,8-*bc*]吡喃等重要的杂环化合物(Scheme 32).



图式 32 Rh(III)催化苯甲酰乙腈与亚砷叶立德反应合成 1-萘酚

Scheme 32 Rhodium(III)-catalyzed reaction of benzoylacetonitriles and sulfoxonium ylides to 1-naphthols

2018 年, 成江课题组<sup>[39]</sup>采用与苯甲酰乙腈类似的芳烃底物 3-甲酰基乙腈吲哚 **128** 分别与亚砷叶立德 **129** 和重氮化合物 **130** 进行环化反应, 以中等至良好的产率合成了一系列多取代吡唑类化合物 **131** 和 **132**. 需要注意的是, 底物 3-甲酰基乙腈吲哚 **128** 在与亚砷叶立德 **129** 反应时需要弱碱条件, 而在与重氮化合物 **130** 发生反应时则需要在弱酸性条件下才能很好地进行(Scheme 33).



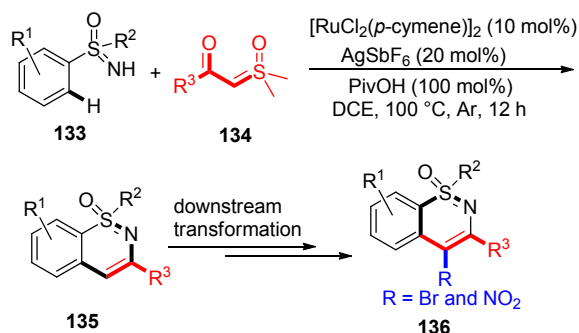
图式 33 3-甲酰基乙腈吲哚与亚砷叶立德或重氮化合物的 C—H 官能团化反应

Scheme 33 C—H functionalization of 3-formylacetonitrile indoles with sulfoxonium ylides or diazo compounds

## 1.2 钌催化亚砷叶立德作偶联子参与 C—H 活化反应

2018 年, 曾伟课题组<sup>[40]</sup>利用 *S*-苯基亚砷亚胺 **133** 与亚砷叶立德 **134** 在二氯(对甲基异丙苯基)钌二聚体  $\{[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})]_2\}$  催化剂与银盐作用下反应, 快速合成了一系列 1,2-苯并噻嗪类衍生物 **135**, 这类化合物可以通过进一步转化得到 4-取代的 1,2-苯并噻嗪骨架 **136**. 该反应利用稳定的亚砷叶立德作为卡宾前体, 有效避免了性质更为活泼且存在安全隐患的重氮类化合物的使用(Scheme 34).

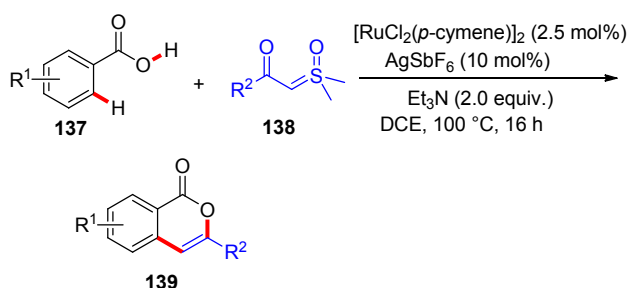
2018 年, Ackermann 课题组<sup>[41]</sup>报道了二价钌催化苯甲酸 **137** 与亚砷叶立德 **138** 经由弱的 O 配位实现的 C—H/O—H 键活化和环化反应, 顺利合成了一系列异香豆素衍生物 **139**. 实验发现, 碱的加入对反应的转化起到



图式 34 二价钌催化 *S*-苯基亚磺亚胺与亚磺叶立德的偶联-环化反应

**Scheme 34** Ru(II)-catalyzed coupling-cyclization of *S*-phenyl sulfoximines with sulfoxonium ylides

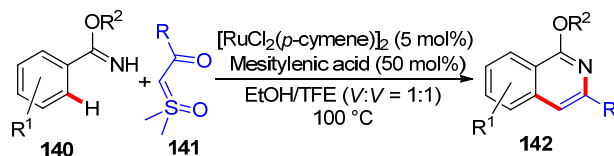
了关键作用, 通过进一步的研究发现, 反应经过了“碱辅助内部亲电取代(BIES)”的 C—H 活化过程, 并且证明四价钌中间体在反应中起着决定性作用. 有趣的是, 当实验中使用间位或对位取代的亚磺叶立德且按 3 倍物质的量加入时, 反应会以较高的产率得到双 C—H 官能团化的产物. 相比于上文介绍的铑催化的 C—H 活化反应可以发现, 铑催化反应在很多情况下需要导向作用较强的含 N 基团与之配位才可以顺利实现 C—H 键的活化, 而 Ru(II/IV)催化体系则可以适用于导向作用较弱的羧酸底物, 从而大大拓展了与亚磺叶立德反应的芳烃底物的适用范围(Scheme 35).



图式 35 通过弱的氧配位的钌(II/IV)催化的 C—H 活化反应  
**Scheme 35** Ruthenium(II/IV)-catalyzed C—H activation by weak O-coordination

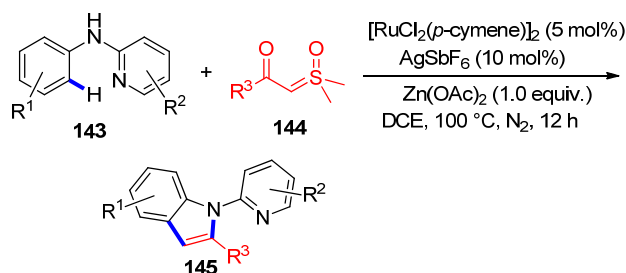
2018 年, 王民课题组<sup>[42]</sup>使用二价钌催化苯甲胺酸乙酯 **140** 与亚磺叶立德 **141** 进行 C—H 偶联/环化反应, 以中等至良好的产率得到了异喹啉类化合物 **142**. 该反应采用了廉价的有机酸作添加剂, 且不需要添加氧化剂、碱和银盐, 这也是该方法的特色所在(Scheme 36).

随后, 黄国生课题组<sup>[43]</sup>报道了二价钌催化 *N*-芳基-2-氨基吡啶 **143** 与亚磺叶立德 **144** 的分子间环化反应, 快速合成了一系列结构多样的吡啶衍生物 **145**. 底物拓展实验表明, 该方法具有出色的区域选择性和良好的底物官能团耐受性(Scheme 37).



图式 36 二价钌催化苯甲亚胺酸乙酯与亚磺叶立德的偶联/环化反应

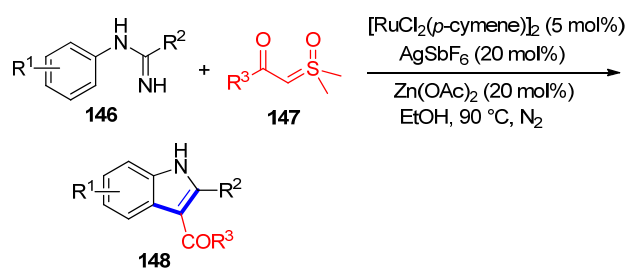
**Scheme 36** Ruthenium(II)-catalyzed coupling/cyclization of benzimidates and sulfoxonium ylides



图式 37 二价钌催化 *N*-芳基-2-氨基吡啶与亚磺叶立德的分子间环化反应

**Scheme 37** Ruthenium(II)-catalyzed intermolecular annulation of *N*-aryl-2-aminopyridines and sulfoxonium ylides

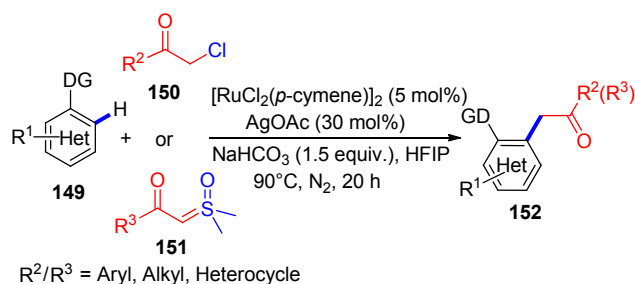
2019 年, 柳红课题组<sup>[44]</sup>发展了芳基脒 **146** 和亚磺叶立德 **147** 在二价钌催化作用下选择性活化芳环邻位 C—H 键并发生环化的反应, 顺利合成了一系列 3-羰基吡啶类化合物 **148**. 该反应收率高, 并且表现出良好的官能团耐受性. 另外, 研究发现 3-羰基吡啶衍生物 **148** 是一类具有药理活性的重要分子骨架, 而该策略为快速合成此类化合物提供了一条有效的途径(Scheme 38).



图式 38 二价钌催化芳基脒与亚磺叶立德的环化反应

**Scheme 38** Ruthenium(II)-catalyzed annulation reaction of arylamidines and sulfoxonium ylides

随后, 该课题组<sup>[45]</sup>又报道了首例二价钌催化含氮杂环芳环 **149** 分别与  $\alpha$ -氯代酮 **150** 和亚磺叶立德 **151** 的偶联反应, 以中等至良好的产率合成了一系列酰甲基化产物 **152**. 该反应使用了相对廉价的钌催化剂和易于得到的起始原料, 并且具有广泛的底物范围和良好的官能团耐受性, 同时, 该反应也为制备酰甲基化产物提供了一种有效的策略(Scheme 39).

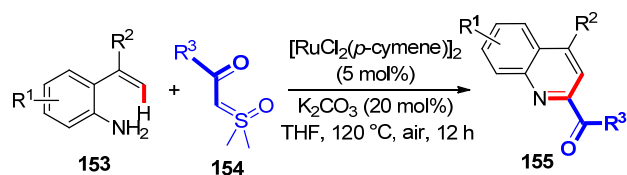


图式 39 二价钌催化的芳(杂)环的酰甲基化反应

**Scheme 39** Ruthenium(II)-catalyzed C—H acylmethylation reaction of (hetero)arenes

2019 年, 南江课题组<sup>[46]</sup>报道了二价钌催化 2-烯基苯胺 **153** 与亚砷叶立德 **154** 的[5+1]环化反应, 快速合成了各种多取代的 2-羰基喹啉类化合物 **155**. 该策略运用游离氨基( $\text{NH}_2$ )作为理想的无痕导向基, 在金属钌催化剂的作用下, 顺利实现了烯基 C—H 键的活化与环化反应. 另外, 与之前报道的反应不同的是, 亚砷叶立德在该反应中是作为  $\text{C}_1$  偶联子而非  $\text{C}_2$  偶联子参与反应, 从而进一步拓展了亚砷叶立德在 C—H 活化反应中的应用(Scheme 40).

同年, Sakhuja 课题组<sup>[47]</sup>利用二价钌催化 *N*-芳基酞嗪-1,4-二酮 **156** 与亚砷叶立德 **157** 通过邻位 C—H 键官能团化得到了酰甲基化产物 **158**. 该反应无需外加氧化剂, 并且具有广泛的底物适用范围. 反应所得的酰甲



图式 40 二价钌催化 2-烯基苯胺与亚砷叶立德的[5+1]环化反应

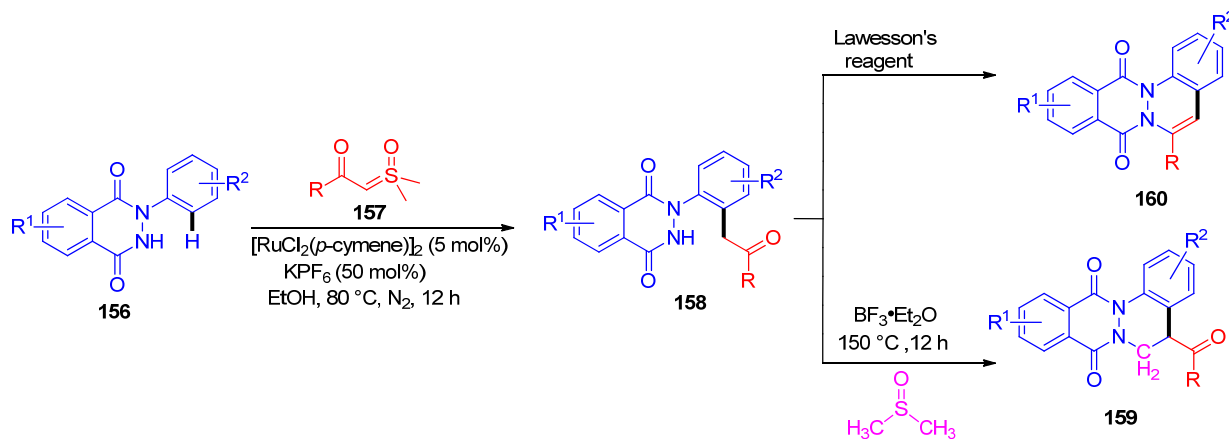
**Scheme 40** Ruthenium(II)-catalyzed [5+1] annulation reaction of 2-alkenylanilines and sulfoxonium ylides

基化产物 **158** 继续用劳森试剂或三氟化硼乙醚处理, 可以进一步得到两种不同的酞嗪稠合喹啉衍生物 **159** 和 **160** (Scheme 41).

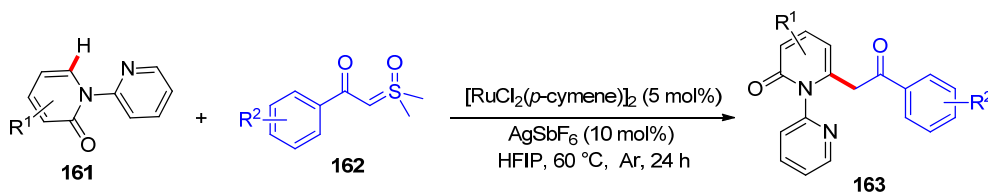
2020 年, 柳红课题组<sup>[48]</sup>报道了二价钌催化 2-吡啶酮 **161** 与亚砷叶立德 **162** 的偶联反应. 该方法中, 亚砷叶立德 **162** 作为卡宾前体参与反应, 可以选择性得到 2-吡啶酮的 C(6)位酰甲基化产物 **163**, 反应表现出良好的区域选择性. 由此可见, 该反应提供了一种快速制备吡啶酮衍生物的有效合成策略(Scheme 42).

### 1.3 铱催化亚砷叶立德作偶联子参与 C—H 活化反应

2017 年, Hopmann 等<sup>[49]</sup>报道了一价铱催化亚砷叶立德 **164** 参与的 C—H 官能团化反应. 该策略分别利用苯胺 **165** 和烯胺 **166** 与亚砷叶立德 **164** 在双(1,5-环辛二烯)氯化铱(I)二聚体  $\{[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2\}$  和对甲苯磺酸(*p*-TSA)的

图式 41 二价钌催化 *N*-芳基酞嗪-1,4-二酮与亚砷叶立德的 C—H 酰甲基化反应

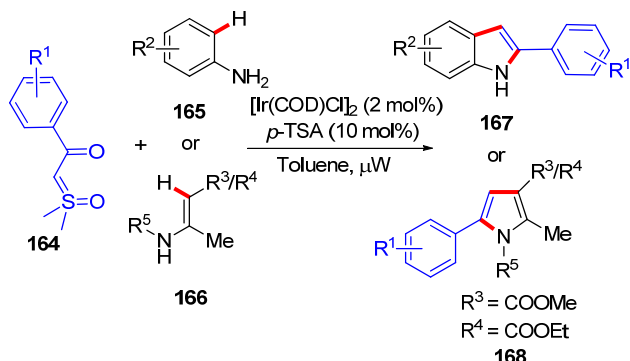
**Scheme 41** Ruthenium(II)-catalyzed C—H acylmethylation of *N*-arylphthalazine-1,4-diones with sulfoxonium ylides



图式 42 二价钌催化 2-吡啶酮与亚砷叶立德的 C—H 酰甲基化反应

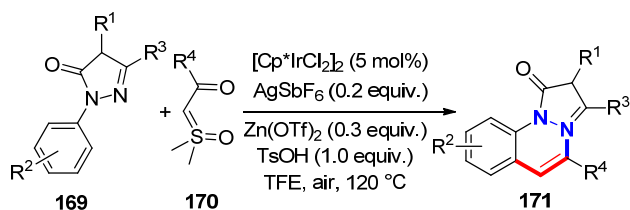
**Scheme 42** Ruthenium(II)-catalyzed C—H acylmethylation of 2-pyridones with sulfoxonium ylides

催化下, 经由微波作用顺利合成了吲哚 **167** 和吡咯 **168** 等两类重要的杂环骨架。该反应是亚磺叶立德作为一种安全卡宾前体参与串联环化反应的一个很好的应用 (Scheme 43)。



图式 43 一价铱催化苯胺或烯胺与亚磺叶立德的环化反应  
Scheme 43 Iridium(I)-catalyzed cyclization reaction of anilines or enamines with sulfoxonium ylides

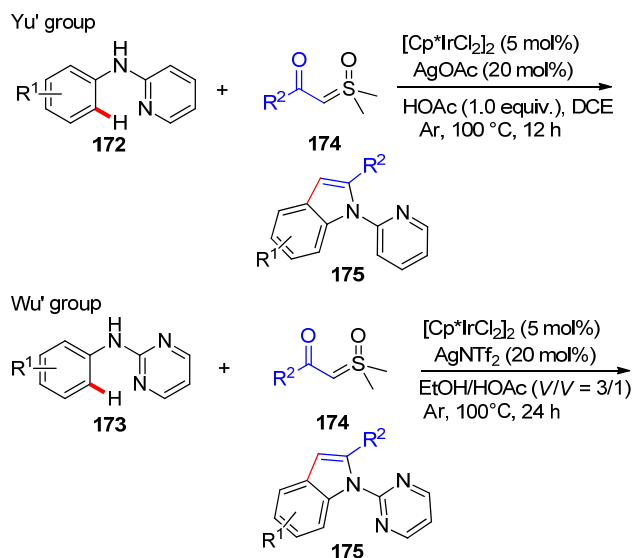
2019 年, 董琳课题组<sup>[50]</sup>利用三价铱催化吡唑啉酮 **169** 与亚磺叶立德 **170** 发生 C—H 活化/环化反应, 合成了一系列吡唑并[1,2-*a*]噻啉衍生物 **171**, 这是一类具有生物活性和药理活性的含氮稠杂环分子, 该路线为此类化合物的合成提供了一种新的思路 (Scheme 44)。



图式 44 三价铱催化吡唑啉酮与亚磺叶立德的 C—H 键活化/环化反应  
Scheme 44 Iridium(III)-catalyzed C—H activation/annulation of pyrazolones and sulfoxonium ylides

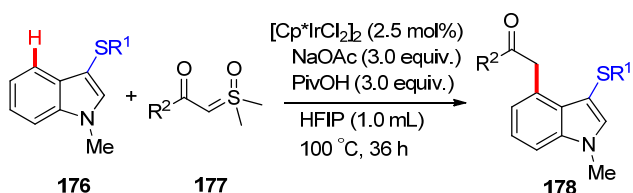
2019 年, 俞传明课题组<sup>[51]</sup>与吴勇课题组<sup>[52]</sup>采用相似的 C—H 活化策略, 分别使用 *N*-(2-吡啶基)苯胺 **172** 和 *N*-(2-噻啶基)苯胺 **173** 两种芳烃底物, 在三价铱催化剂的作用下与亚磺叶立德 **174** 发生[3+2]环化反应, 顺利合成了 2-烷基吲哚类产物 **175**。两组反应都采用三价铱作催化剂, 需要注意的是, 银盐和醋酸这两种添加剂是不可或缺的。此外, 吴勇课题组还做了进一步的探究实验, 将所得到的 *N*-(2-噻啶基)-2-烷基吲哚产物 **175** 用叔丁醇钾/二甲亚砜处理, 可以得到脱除噻啶基的自由 N-H 吲哚衍生物, 从而拓展了合成 2-取代吲哚的新方法 (Scheme 45)。

最近, Miura 课题组<sup>[53]</sup>报道了三价铱催化吲哚 **176** 的 C(4)位选择性酰甲基化反应, 该反应在吲哚底物 **176**



图式 45 三价铱催化的 C—H 官能团化反应合成 2-取代吲哚  
Scheme 45 Synthesis of 2-substituted indoles by iridium(III)-catalyzed C—H functionalization

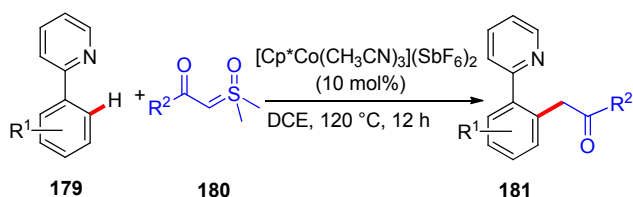
中引入硫醚导向基, 其可以很好地与亚磺叶立德 **177** 反生偶联反应, 同时表现出良好的底物兼容性。此外, 产物 **178** 中的硫醚导向基容易脱除并可以进一步转化为包含七元环和九元环的多环吲哚衍生物 (Scheme 46)。



图式 46 硫醚导向的吲哚 C(4)位选择性碳氢键酰甲基化反应  
Scheme 46 Thioether-directed C(4)-selective C—H acylmethylation of indoles

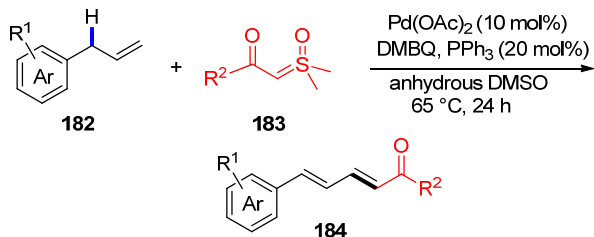
#### 1.4 其它金属催化亚磺叶立德作偶联子参与 C—H 活化反应

2018 年, 王佰全课题组<sup>[54]</sup>报道了利用三价钴催化 2-苯基吡啶 **179** 与亚磺叶立德 **180** 的偶联反应, 相比于以往的铑和铱等贵金属催化体系, 该反应使用更为廉价的钴催化剂, 并且不需要任何添加剂就能以较高的产率得到酰甲基化产物 **181**, 而且底物具有较强的官能团耐受性 (Scheme 47)。



图式 47 三价钴催化的芳烃的 C—H 酰甲基化反应  
Scheme 47 Co(III)-catalyzed C—H acylmethylation of arenes

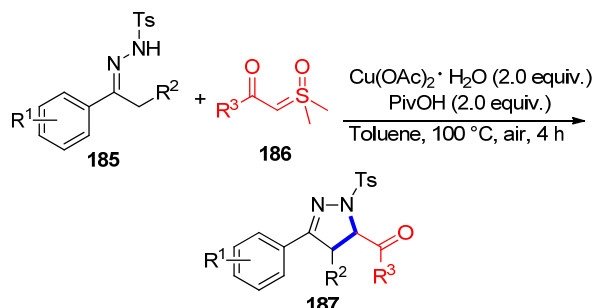
2019 年, 江焕峰课题组<sup>[55]</sup>利用二价钯催化苯丙烯 **182** 与亚磺叶立德 **183** 发生烯丙基 C(sp<sup>3</sup>)—H 活化反应, 成功合成了共轭二烯酮类化合物 **184**. 该方法反应条件温和, 具有广泛的底物范围和优良的区域选择性 (Scheme 48).



图式 48 二价钯催化亚磺叶立德的氧化烯丙基化反应

**Scheme 48** Palladium(II)-catalyzed oxidative allylation of sulfoxonium ylides

同年, 陈铮凯等<sup>[56]</sup>报道了二价铜介导的 *N*-磺酰基苯胺 **185** 与亚磺叶立德 **186** 的[4+1]环加成反应, 快速合成了一系列多取代的二氢吡唑类衍生物 **187**. 该反应采用廉价易得的醋酸铜作为催化剂, 实现了惰性 C(sp<sup>3</sup>)—H 键的活化, 而且还具有起始原料容易获得、操作方便以及广泛的底物范围等优点 (Scheme 49).



图式 49 二价铜介导的 *N*-磺酰基苯胺与亚磺叶立德的[4+1]环加成反应

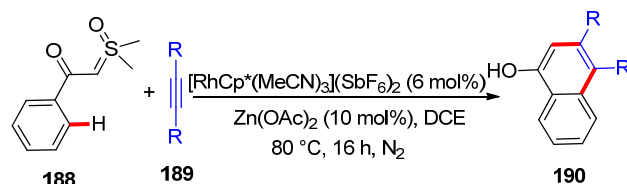
**Scheme 49** Copper(II)-mediated [4+1] cycloaddition reaction of *N*-sulfonylhydrazones and sulfoxonium ylides

## 2 亚磺叶立德作导向基参与 C—H 活化反应

亚磺叶立德作为一种新型的无痕导向基团参与 C—H 键活化反应, 可以同时起到导向-离去的双重作用, 相比于亚磺叶立德作为偶联子参与的反应, 此类反应是通过亚磺叶立德的羰基 O 与金属催化剂发生弱配位作用而实现的 C—H 活化, 发生活化的位点是芳酰基亚磺叶立德的邻位 C—H 键. 目前, 金属铑和金属钴催化剂已经实现了亚磺叶立德作为导向基团的 C—H 键活化反应, 但是反应的实例还不是很多, 由此可见, 亚磺叶立德作为导向基参与 C—H 活化反应还有待于更进一步的探究.

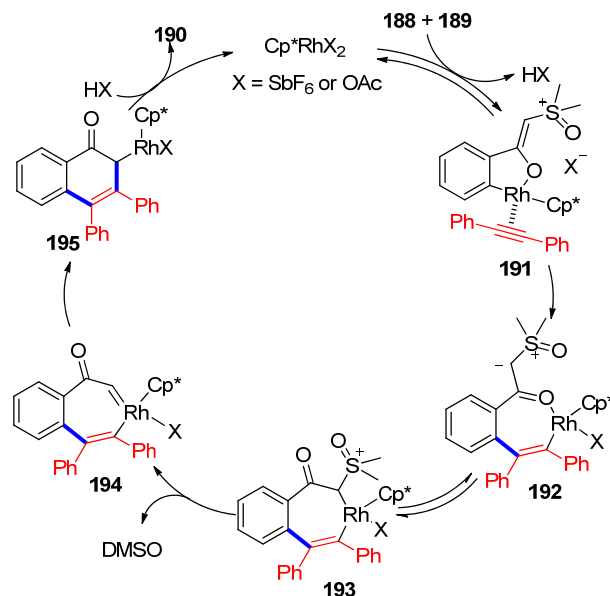
### 2.1 铑催化亚磺叶立德作导向基参与 C—H 活化反应

2017 年, 李兴伟课题组<sup>[5]</sup>报道了亚磺叶立德作为弱导向基参与 C—H 活化反应, 这也是第一次将亚磺叶立德应用到 C—H 活化反应之中. 在该反应中, 通过三价铑的催化, 亚磺叶立德 **188** 与内炔 **189** 发生[4+2]环化反应, 快速得到一系列 3,4-二取代-1-萘酚衍生物 **190**. 值得注意的是, 反应无需外加金属氧化剂, 而且, 该反应具有广泛的底物范围, 适用于多取代萘酚骨架的构建 (Scheme 50).



图式 50 三价铑催化亚磺叶立德的邻位 C—H 活化/环化反应  
**Scheme 50** Rhodium(III)-catalyzed *ortho*-C—H activation/cyclization of sulfoxonium ylides

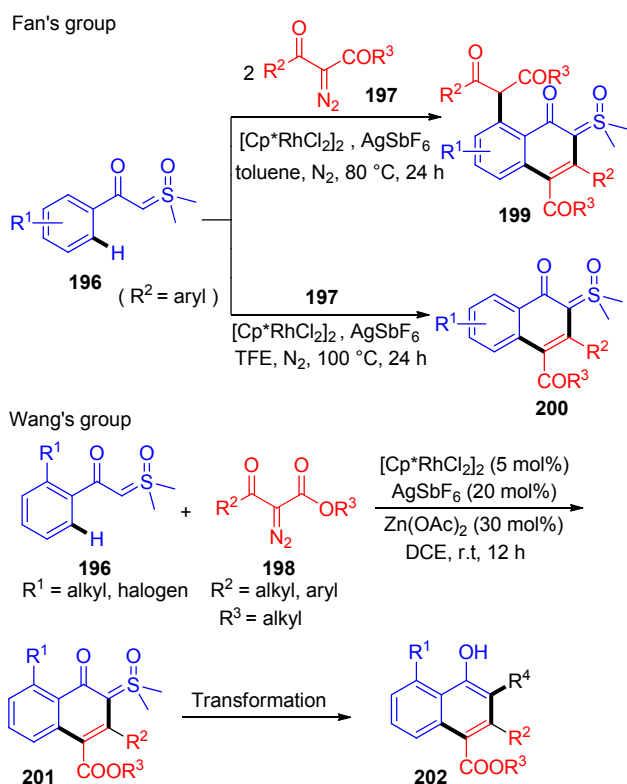
李兴伟提出如下的反应机理: 首先是亚磺叶立德 **188** 的羰基 O 原子与铑催化剂配位并活化其自身的邻位 C—H 键, 随之产生的五元环铑中间体会很快与炔 **189** 配位, 得到中间体 **191**, 紧接着碳碳叁键迁移插入 C(sp<sup>2</sup>)—Rh 键, 得到七元环铑中间体 **192** 和 **193**, 然后消除 DMSO 后形成关键七元环铑卡宾物种 **194**, 再经 Rh—C(sp<sup>2</sup>)键迁移插入卡宾体得到烷基铑中间体 **195**, 最后 **195** 经过质子解得到目标产物 1-萘酚 **190**, 同时再生铑催化剂 (Scheme 51).



图式 51 三价铑催化亚磺叶立德的邻位 C—H 活化/环化反应机理

**Scheme 51** Mechanism of rhodium(III)-catalyzed *ortho*-C—H activation/cyclization of sulfoxonium ylides

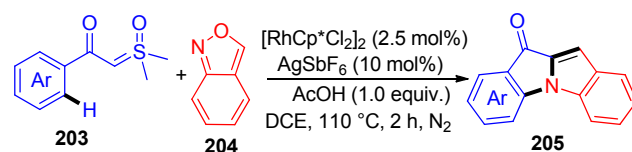
2019 年, 范学森课题组<sup>[57]</sup>与王江课题组<sup>[58]</sup>采用相似的策略, 先后实现了利用亚砷叶立德 **196** 与几种不同的重氮类化合物 **197** 和 **198** 反应构建结构多样的萘酮亚砷叶立德 **199**、**200** 以及 **201**, 这是一种合成双取代环状亚砷叶立德的新方法. 范学森课题组首先利用亚砷叶立德 **196** 与  $\alpha$ -重氮羰基化合物 **197** 反应, 通过改变反应体系的溶剂和温度等参数, 有选择性地得到了不同取代的萘酮亚砷叶立德产物 **199** 和 **200**, 从合成角度讲, 该反应也提供了一种制备  $\alpha$ -环烯基- $\beta$ -酮基亚砷叶立德的新方法, 此外, 该反应所生成的萘酮类产物还可以进一步转化为一类具有生物活性的萘衍生物. 王江课题组所采用的方法同样具有良好的区域选择性, 研究人员在制备了萘酮亚砷叶立德 **201** 的基础上, 又进一步将其转化得到了各种多取代的萘酚衍生物 **202**, 从而也证明了该方法的潜在应用价值(Scheme 52).



图式 52 三价铑催化亚砷叶立德与  $\alpha$ -重氮化合物的级联反应  
Scheme 52 Rh(III)-catalyzed cascade reaction of sulfoxonium ylides with  $\alpha$ -diazocarbonyl compounds

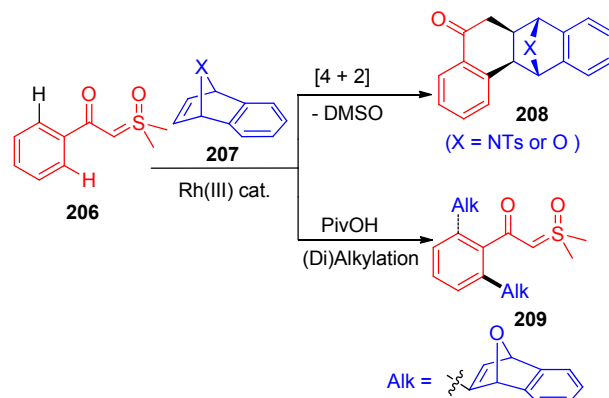
2019 年, 成江课题组<sup>[59]</sup>报道了三价铑催化亚砷叶立德 **203** 与胺内酐 **204** 的[4+1]环化反应, 以中等至良好的产率合成了 10*H*-吡啶[1,2-*a*]吡啶-10-酮衍生物 **205**. 反应先是通过亚砷叶立德羰基 O 导向的邻位 C—H 胺化、N—Rh 键插入卡宾和质子解等一系列过程, 生成第一个环化产物 2-甲基苯基吡啶, 随后通过酸催化的分子内羟醛缩合, 得到最终的吡啶并吡啶酮目标产物.

该反应的特点是利用“一锅法”高效构建了两个 C—N 键和一个 C=C 键, 这为合成复杂吡啶化合物提供了一种新思路(Scheme 53).



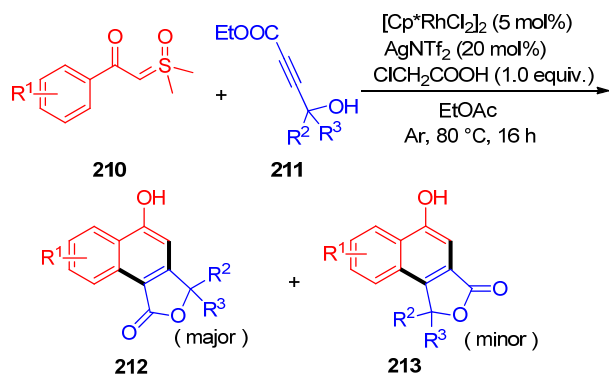
图式 53 三价铑催化亚砷叶立德与胺内酐的[4+1]环化反应  
Scheme 53 Rhodium(III)-catalyzed [4+1] annulation reaction of sulfoxonium ylides and anthranils

同年, 李兴伟课题组<sup>[60]</sup>发展了三价铑催化亚砷叶立德 **206** 与 7-O 杂或 N 杂苯并降冰片烯 **207** 的化学发散型偶联反应. 通过改变反应条件可以分别实现亚砷叶立德导向的[4+2]环化和 C—H 键(双)烷基化反应. 具体地说, 在环化反应体系中, 亚砷叶立德充当氧化卡宾类型的导向基, 诱导并促使环化产物 **208** 的生成; 而在烷基化体系中, 特戊酸的引入则有利于生成保留降冰片烯杂环骨架的烷基化偶联产物 **209**. 此外, 这两种反应体系都是在中性氧化还原条件下进行, 并且具有较广的底物范围. 通过该反应可以快速而有选择性地构建许多普通合成方法很难获得的分子骨架, 因此, 该策略有望应用于某些稠合碳环的合成当中(Scheme 54).



图式 54 三价铑催化氧杂/氮杂双环烯与亚砷叶立德的化学发散型偶联反应  
Scheme 54 Rhodium(III)-catalyzed chemo-divergent coupling of oxa/azabicyclic olefins with sulfoxonium ylides

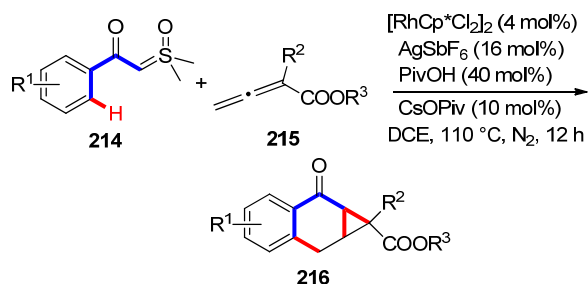
Prabhu 课题组<sup>[61]</sup>报道了三价铑催化亚砷叶立德 **210** 与 4-羟基-2-炔酸酯 **211** 的环化反应. 该反应经过 C—H 活化、区域选择性环化和内酯化等一系列连续过程, 生成了呋喃酮稠合的 1-萘酚衍生物 **212** 和 **213**, 进一步丰富了萘酚衍生物的合成方法. 另外, 该策略采用“一锅法”, 反应高效且只需要一套反应条件(Scheme 55).



图式 55 三价铑催化亚砷叶立德的 C—H 活化/环化和内酯化反应

Scheme 55 Rh(III)-catalyzed C—H activation/annulation and lactonization of sulfoxonium ylides

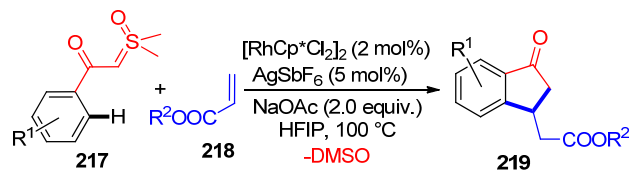
2019 年, 余正坤课题组<sup>[62]</sup>报道了亚砷叶立德 **214** 与 2,3-丁二烯酸酯 **215** 在三价铑催化作用下的环化反应. 该反应中亚砷叶立德作为双官能团化无痕导向基和 C<sub>4</sub> 合成子通过芳烃的 C—H 活化和环丙烷化连续过程, 顺利合成了一系列含有季碳中心的 2*H*-环丙烷[*b*]萘-2-酮类化合物 **216**. 该方法的特点是通过“一锅法”连续构建了三个新的 C—C 键, 同时具有极好的非对映立体选择性. 另外, 所得到的环丙烷衍生物还可以很容易地在温和条件下转化为某些有潜在应用价值的合成中间体, 由此可见, 该反应是一种获得碳环耦合环丙烷衍生物的有效途径(Scheme 56).



图式 56 三价铑催化亚砷叶立德与累积二烯酸酯的环化偶联反应

Scheme 56 Rhodium(III)-catalyzed annulative coupling of sulfoxonium ylides and allenates

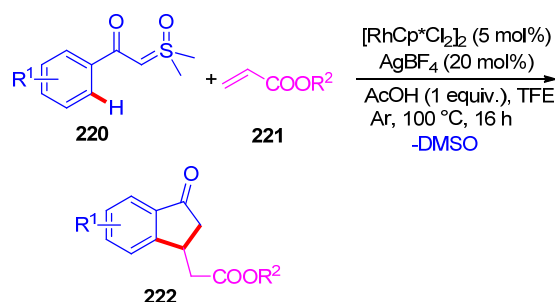
2020 年, Chatani 等<sup>[63]</sup>发展了三价铑催化亚砷叶立德 **217** 与丙烯酸酯 **218** 反应制备茚酮衍生物 **219** 的反应. 该路线使用亚砷叶立德与丙烯酸乙酯作为反应模板, 只需低负载量的铑催化剂就可以快速有效地连续构筑两个 C—C 键, 并以中等至良好的产率生成各种多取代的茚酮类衍生物, 此外, 反应中的丙烯酸酯 **218** 也可以换用苯乙烯等烯烃衍生物, 同样可以和亚砷叶立德很好地反应(Scheme 57).



图式 57 三价铑催化亚砷叶立德与烯烃的环化反应

Scheme 57 Rh(III)-catalyzed annulation of sulfoxonium ylides and alkenes

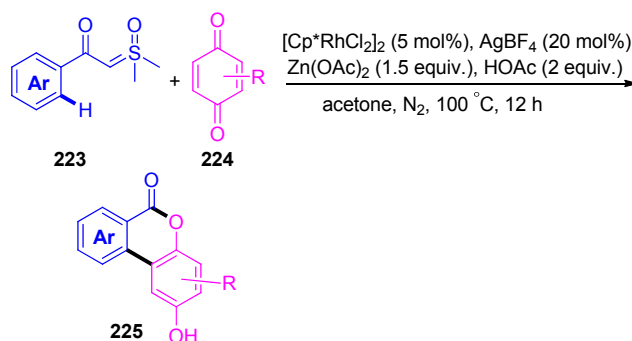
随后, Prabhu 等<sup>[64]</sup>报道了与 Chatani 等<sup>[63]</sup>非常相似的工作. 与 Chatani 等的工作相比, 在 Prabhu 等的反应中, 底物丙烯酸酯 **221** 除了可以换用苯乙烯外, 还可以用丙烯酰胺替代, 最终反应的产率也很高(Scheme 58).



图式 58 三价铑催化亚砷叶立德与丙烯酸酯的环化反应

Scheme 58 Rhodium(III)-catalyzed annulation of sulfoxonium ylides with acrylates

最近, 成江课题组<sup>[65]</sup>利用亚砷叶立德 **223** 与苯醌 **224** 在三价铑的催化下, 快速合成了一系列 2-羟基-二苯并[*b,d*]吡喃-6-酮衍生物 **225**. 反应中亚砷叶立德的 C(O)—C 键发生断裂, 并且羰基作为螯合基团, 进而实现芳环的邻位 C—H 键活化和偶联等一系列过程. 此外, 该方法表现出良好的化学选择性和官能团耐受性(Scheme 59).

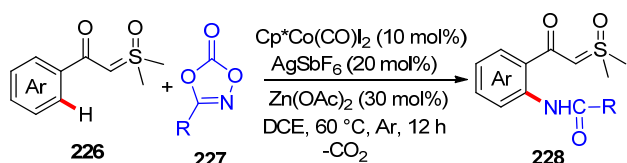


图式 59 三价铑催化亚砷叶立德与苯醌的偶联环化反应

Scheme 59 Rhodium(III)-catalyzed coupling and annulation of sulfoxonium ylides with quinones

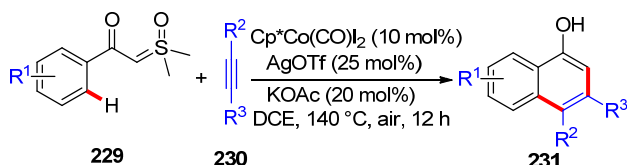
## 2.2 钴催化亚砷叶立德作导向基参与 C—H 活化反应

2019 年初, 李兴伟课题组<sup>[66]</sup>报道了三价钴(III)催化的芳烃邻位 C—H 键酰胺化反应. 该反应采用弱导向的亚砷叶立德 **226** 与酰胺化试剂 1,4,2-二噁唑-5-酮 **227** 在较为温和的中性氧化还原条件下进行偶联, 以中等至良好的产率合成了多种含硫化合物 **228**. 反应的动力学同位素效应实验表明, 芳烃酰胺化产物的生成可能经历了导向基螯合-辅助的 C—H 键活化、乃春的形成以及芳环 C(sp<sup>2</sup>)—Rh 键迁移插入乃春碳氮双键等一系列连续的步骤(Scheme 60).



图式 60 三价钴催化亚砷叶立德的邻位 C—H 酰胺化反应  
Scheme 60 Cobalt(III)-catalyzed *ortho*-C—H amidation of sulfoxonium ylides

2019 年, 谭泽课题组<sup>[67]</sup>利用廉价低毒的三价钴催化亚砷叶立德 **229** 与炔烃类化合物 **230** 发生 C—H 活化/环化反应, 快速合成了多种 2,3-二取代的 1-萘酚衍生物 **231**, 该反应操作简单而且具有良好的区域选择性. 此工作扩大了炔烃底物的范围, 该策略同时适用于内炔(也包含炔基酰胺类型的内炔)和端炔, 并且在空气氛围中就可以很好地进行反应, 进一步拓展了 1-萘酚衍生物的合成策略(Scheme 61).



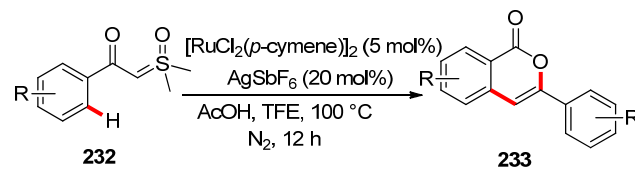
图式 61 三价钴催化亚砷叶立德与炔烃的 C—H 活化和环化反应  
Scheme 61 Co(III)-catalyzed C—H activation and cyclization of sulfoxonium ylides with alkynes

## 3 亚砷叶立德自身的偶联环化反应

2017 年, 李兴伟课题组<sup>[7]</sup>在报道铑催化亚砷叶立德与芳烃的酰甲基化反应中, 曾经提到该反应顺利实现的挑战之一就是要避免亚砷叶立德的自身偶联环化副反应, 因为亚砷叶立德本身的结构决定了其既可以作为导向基又可以作为偶联子参与反应.

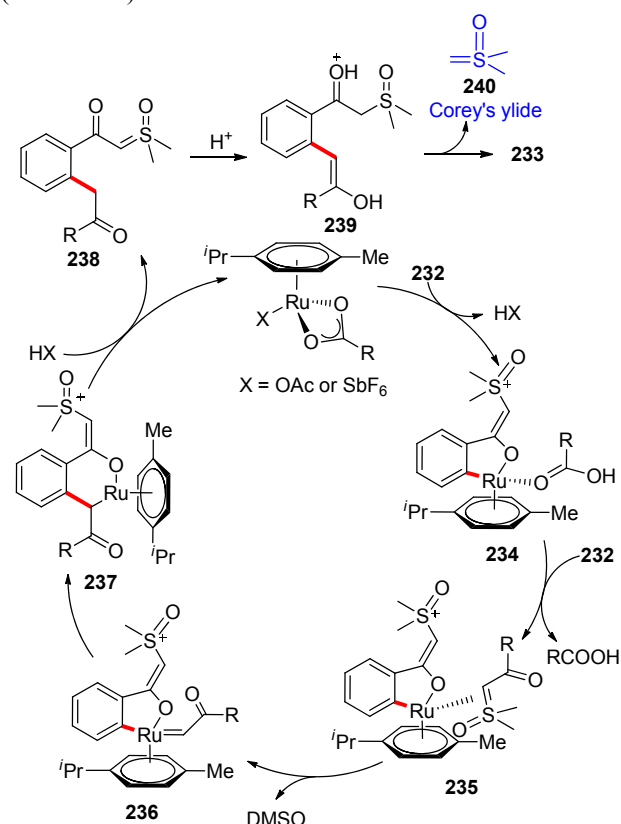
2019 年, 李蕾课题组<sup>[68]</sup>首次报道了亚砷叶立德 **232** 在二价钌催化剂的作用下可以发生明显的自身偶联环

化反应, 通过该反应能够快速合成一系列 3-取代异香豆素衍生物 **233**. 值得注意的是, 反应中亚砷叶立德既是弱导向基又是偶联合成子, 此外, 有机酸和醇类溶剂对反应的发生有显著促进作用(Scheme 62).



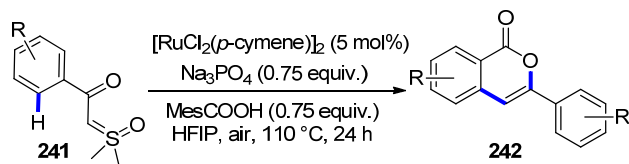
图式 62 二价钌催化的亚砷叶立德经由 C—H 活化/环化的自身偶联反应  
Scheme 62 Ruthenium(II)-catalyzed homocoupling of sulfoxonium ylides via C—H activation/annulation

反应机理表明, 亚砷叶立德 **232** 的羰基 O 原子先与钌(II)配位生成五元环钌中间体 **234**, 另一分子亚砷叶立德 **232** 再与 **234** 配位, 经过  $\alpha$ -消除释放 DMSO 后形成关键的钌卡宾物种 **236**, 随后 Ru—C(sp<sup>2</sup>)键迁移插入卡宾, 产生六元环钌中间体 **237**, 再在酸性条件下经过质子解形成酰甲基化物种 **238**, 该物种再经过烯醇化、烯醇氧的分子内亲核攻击等连续步骤, 释放出科里叶立德 **240** (Corey's ylide), 同时得到最终的异香豆素产物 **233** (Scheme 63).



图式 63 二价钌催化的亚砷叶立德自身偶联反应机理  
Scheme 63 Proposed reaction mechanism of ruthenium(II)-catalyzed homocoupling of sulfoxonium ylides

2020 年, 程国林课题组<sup>[69]</sup>也独立报道了二价钌催化亚砷叶立德 **241** 的自身偶联环化反应, 得到了 3-取代异香豆素产物 **242**。有机酸和醇类溶剂对反应的转化都是不可或缺的, 该反应提供了另外一种亚砷叶立德自身偶联环化的途径(Scheme 64)。



图式 64 二价钌催化亚砷叶立德经由双重 C—H/C—S 活化合成异香豆素

**Scheme 64** Ruthenium(II)-catalyzed synthesis of isocoumarins via dual C—H/C—S activation of sulfoxonium ylides

## 4 结论与展望

综上所述, 按照亚砷叶立德作为偶联子、导向基和自身偶联环化等三方面详细介绍了其在 C—H 活化反应中的最新研究进展, 通过总结发现, 亚砷叶立德作为一种新型卡宾前体参与 C—H 活化反应, 已经发展为一种十分新颖的构筑碳碳键的合成策略。

目前, 尽管亚砷叶立德参与的 C—H 活化反应已经取得了显著的成就, 但是关于亚砷叶立德的应用仍存在许多不足的地方<sup>[8]</sup>。第一, 反应中底物的 C—H 键活化还主要局限于 C(sp<sup>2</sup>)—H 键, 而对于 C(sp<sup>3</sup>)—H 键的活化仍然是一个很大的挑战; 第二, 亚砷叶立德作为卡宾前体形成金属卡宾需要诸如铑、钌、铱和钯等贵金属的催化, 廉价金属的催化体系亟待开发; 第三, 金属催化的 C—H 活化反应所涉及的亚砷叶立德底物范围还主要局限于  $\alpha$ -羰基亚砷叶立德这一类型的化合物, 这就限制了目前所报道的反应方法的普适性, 因此, 设计并合成结构更具多样性的亚砷叶立德底物参与 C—H 活化反应, 仍然具有很大的发展前景; 第四,  $\alpha$ -羰基亚砷叶立德在过渡金属催化剂的存在下总会或多或少地会发生自身偶联环化副反应, 从而不利于主反应的进行, 因此, 需要优化达到相应的高选择性反应体系; 最后, 设计合成具有对映选择性的亚砷叶立德底物参与 C—H 活化反应, 并由此制得一些具有手性的化合物, 或许可以进一步拓展亚砷叶立德的潜在应用价值。

## References

- [1] (a) Colby, D. A.; Bergman, R. G.; Ellman, J. A. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 624.  
(b) Gutekunst, W. R.; Baran, P. S. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1976.  
(c) Wang, F.; Yu, S.-J.; Li, X.-W. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 6462.  
(d) Yi, H.; Zhang, G.-T.; Wang, H.-M.; Huang, Z.-Y.; Wang, J.; Singh, A. K.; Lei, A.-W. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 9016.  
(e) Mihai, M. T.; Genov, G. R.; Phipps, R. J. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 149.

- (f) Saint-Denis, T. G.; Zhu, R.-Y.; Chen, G.; Wu, Q.-F.; Yu, J.-Q. *Science* **2018**, *359*, 759.  
(g) Liu, Y.-C.; Yi, H.; Lei, A.-W. *Chin. J. Chem.* **2018**, *36*, 692.  
(h) Luo, F.-H. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, *39*, 3084 (in Chinese).  
(罗飞华, 有机化学, **2019**, *39*, 3084.)  
(i) Zhang, Q.; Shi, B.-F. *Chin. J. Chem.* **2019**, *37*, 647.  
(j) Xiao, L.; Li, J.-H.; Wang, T. *Acta Chim. Sinica* **2019**, *77*, 841 (in Chinese).  
(肖丽, 李嘉恒, 王挺, 化学学报, **2019**, *77*, 841.)  
(k) Rej, S.; Chatani, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 8304.  
(l) Yuan, Y.-Z.; Liang, Y.-J.; Shi, S.-H.; Liang, Y.-F.; Jiao, N. *Chin. J. Chem.* **2020**, *38*, 1245.  
(m) Liu, Y.-H.; Xia, Y.-N.; Shi, B.-F. *Chin. J. Chem.* **2020**, *38*, 635.  
(n) Liu, R.-X.; Wei, Y.; Shi, M. *Chin. J. Chem.* **2020**, *38*, 947.  
(o) Liao, G.; Wu, Y.-J.; Shi, B.-F. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 289 (in Chinese).  
(廖港, 吴勇杰, 史炳峰, 化学学报, **2020**, *78*, 289.)  
(p) Rej, S.; Ano, Y.; Chatani, N. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 1788.  
[2] (a) Chen, Z.-K.; Wang, B.-J.; Zhang, J.-T.; Yu, W.-L.; Liu, Z.-X.; Zhang, Y.-H. *Org. Chem. Front.* **2015**, *2*, 1107.  
(b) Chu, J. K.; Rovis, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 2.  
[3] (a) Wencel-Delord, J.; Glorius, F. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 369.  
(b) Abrams, D. J.; Provencher, P. A.; Sorensen, E. J. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 8925.  
(c) Yano, Y.; Mitoma, N.; Matsushima, K.; Wang, F.-J.; Matsui, K.; Takakura, A.; Miyauchi, Y.; Ito, H.; Itami, K. *Nature* **2019**, *571*, 387.  
(d) Fessner, N. D. *ChemCatChem* **2019**, *11*, 2226.  
[4] (a) Ye, T.; McKervy, M. A. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1091.  
(b) Proctor, L. D.; Warr, A. J. *Org. Process Res. Dev.* **2002**, *6*, 884.  
(c) Davies, H. M. L.; Manning, J. R. *Nature* **2008**, *451*, 417.  
(d) Zhang, Z.-H.; Wang, J.-B. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 6577.  
(e) Liu, Z.-X.; Wang, J.-B. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 10024.  
(f) Hu, F.-D.; Xia, Y.; Ma, C.; Zhang, Y.; Wang, J.-B. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 7986.  
[5] Xu, Y.-W.; Yang, X.-F.; Zhou, X.-K.; Kong, L.-H.; Li, X.-W. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 4307.  
[6] Barday, M.; Janot, C.; Halcovitch, N. R.; Muir, J.; Aissa, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 13117.  
[7] Xu, Y.-W.; Zhou, X.-K.; Zheng, G.-F.; Li, X.-W. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 5256.  
[8] (a) Neuhaus, J. D.; Oost, R.; Merad, J.; Maulide, N. *Top. Curr. Chem.* **2018**, *376*, 15.  
(b) Vaitla, J.; Bayer, A.; Hopmann, K. H. *Synlett* **2019**, *30*, 1377.  
(c) Wu, X.-P.; Sun, S.; Yu, J.-T.; Cheng, J. *Synlett* **2019**, *30*, 21.  
(d) Vaitla, J.; Bayer, A. *Synthesis* **2019**, *51*, 612.  
[9] Yang, R.; Wu, X.-P.; Sun, S.; Yu, J.-T.; Cheng, J. *Synthesis* **2018**, *50*, 3487.  
[10] Halskov, K. S.; Witten, M. R.; Hoang, G. L.; Mercado, B. Q.; Ellman, J. A. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 2464.  
[11] Hoang, G. L.; Ellman, J. A. *Tetrahedron* **2018**, *74*, 3318.  
[12] Hoang, G. A.; Streit, A. D.; Ellman, J. A. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 15347.  
[13] Chen, G.; Zhang, X.-Y.; Jia, R.-X.; Li, B.; Fan, X.-S. *Adv. Synth. Catal.* **2018**, *360*, 3781.  
[14] Shen, Z.-H.; Pi, C.; Cui, X.-L.; Wu, Y.-J. *Chin. Chem. Lett.* **2019**, *30*, 1374.  
[15] Nie, R.-F.; Lai, R.-Z.; Lv, S.-Y.; Xu, Y.-Y.; Guo, L.; Wang, Q.-T.; Wu, Y. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 11418.  
[16] Yu, J.; Wen, S.; Ba, D.; Lv, W.-W.; Chen, Y.-H.; Cheng, G.-L. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 6366.  
[17] Huang, Y.-Q.; Lyu, X.-L.; Song, H.-J.; Wang, Q.-M. *Adv. Synth. Catal.* **2019**, *361*, 5272.  
[18] Tian, Y.; Kong, X.-Q.; Niu, J.; Huang, Y.-B.; Wu, Z.-H.; Xu, B. *Tetrahedron Lett.* **2020**, *61*, 151627.  
[19] Zhang, J.; Wang, X.-G.; Chen, D.; Kang, Y.-F.; Ma, Y.-M.; Szostak, M. J. *Org. Chem.* **2020**, *85*, 3192.  
[20] Chen, Z.-B.; Kong, X.-Q.; Xu, B. *ChemistrySelect* **2020**, *5*, 2465.

- [21] Zheng, G.-F.; Tian, M.-M.; Xu, Y.-W.; Chen, X.-H.; Li, X.-W. *Org. Chem. Front.* **2018**, *5*, 998.
- [22] Wu, X.-P.; Xiong, H.; Sun, S.; Cheng, J. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 1396.
- [23] Lai, R.-Z.; Wu, X.-H.; Lv, S.-Y.; Zhang, C.; He, M.-Y.; Chen, Y.-C.; Wang, Q.-T.; Hai, L.; Wu, Y. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 4039.
- [24] Xu, Y.-W.; Zheng, G.-F.; Yang, X.-F.; Li, X.-W. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 670.
- [25] Oh, H.; Han, S.; Pandey, A. K.; Han, S. H.; Mishra, N. K.; Kim, S.; Chun, R.; Kim, H. S.; Park, J.; Kim, I. S. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 4070.
- [26] Zhu, J.-W.; Sun, S.; Cheng, J. *Tetrahedron Lett.* **2018**, *59*, 2284.
- [27] Xie, W.-C.; Chen, X.; Shi, J.-J.; Li, J.-S.; Liu, R.-Y. *Org. Chem. Front.* **2019**, *6*, 2662.
- [28] Lv, N.-N.; Chen, Z.-K.; Liu, Z.-X.; Zhang, Y.-H. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 13013.
- [29] Wu, Y.-T.; Pi, C.; Cui, X.-L.; Wu, Y.-J. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 361.
- [30] Cui, X.-F.; Huang, G.-S. *Org. Biomol. Chem.* **2020**, *18*, 4014.
- [31] You, C.; Pi, C.; Wu, Y.-J.; Cui, X.-L. *Adv. Synth. Catal.* **2018**, *360*, 4068.
- [32] Wang, Z.-L.; Xu, H. *Tetrahedron Lett.* **2019**, *60*, 664.
- [33] Xu, G.-D.; Huang, K. L.; Huang, Z.-Z. *Adv. Synth. Catal.* **2019**, *361*, 3318.
- [34] Cheng, K.; Chen, J.-K.; Jin, L.-C.; Zhou, J.; Jiang, X.-P.; Yu, C.-M. *J. Chem. Res.* **2019**, *43*, 392.
- [35] Cai, L.-B.; Zhu, X.-Y.; Chen, J.-Y.; Lin, A.-J.; Yao, H.-Q. *Org. Chem. Front.* **2019**, *6*, 3688.
- [36] Hu, P.-J.; Zhang, Y.; Xu, Y.-W.; Yang, S.; Liu, B.-X.; Li, X.-W. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 2160.
- [37] Hu, P.-J.; Zhang, Y.; Liu, B.-X.; Li, X.-W. *Org. Chem. Front.* **2018**, *5*, 3263.
- [38] Zhou, C.-F.; Fang, F.-F.; Cheng, Y.-L.; Li, Y.-Z.; Liu, H.; Zhou, Y. *Adv. Synth. Catal.* **2018**, *360*, 2546.
- [39] Xiao, Y.; Xiong, H.; Sun, S.; Yu, J.-T.; Cheng, J. *Org. Biomol. Chem.* **2018**, *16*, 8715.
- [40] Xie, H.-S.; Lan, J.-Y.; Gui, J.; Chen, F.-J.; Jiang, H.-F.; Zeng, W. *Adv. Synth. Catal.* **2018**, *360*, 3534.
- [41] Liang, Y.-F.; Yang, L.; Rogge, T.; Ackermann, L. *Chem.-Eur. J.* **2018**, *24*, 16548.
- [42] Shi, X.-X.; Wang, R.-C.; Zeng, X.-F.; Zhang, Y.-L.; Hu, H.-L.; Xie, C.-S.; Wang, M. *Adv. Synth. Catal.* **2018**, *360*, 4049.
- [43] Cui, X.-F.; Ban, Z.-H.; Tian, W.-F.; Hu, F.-P.; Zhou, X.-Q.; Ma, H.-J.; Zhan, Z.-Z.; Huang, G.-S. *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 240.
- [44] Wu, C.-L.; Zhou, J.-H.; He, G.-X.; Li, H.-H.; Yang, Q.-L.; Wang, R.; Zhou, Y.; Liu, H. *Org. Chem. Front.* **2019**, *6*, 1183.
- [45] Li, H.-H.; Wu, C.-L.; Liu, H.; Wang, J. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 13262.
- [46] Chen, P.; Nan, J.; Hu, Y.; Ma, Q.; Ma, Y.-M. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 4812.
- [47] Karishma, P.; Agarwal, D. S.; Laha, B.; Mandal, S. K.; Sakhuja, R. *Chem.-Asian J.* **2019**, *14*, 4274.
- [48] Fu, Y.-J.; Wang, Z.-H.; Zhang, Q.-Y.; Li, Z.-Y.; Liu, H.; Bi, X.-L.; Wang, J. *RSC Adv.* **2020**, *10*, 6351.
- [49] Vaitla, J.; Bayer, A.; Hopmann, K. H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 4277.
- [50] Liu, C.-F.; Liu, M.; Dong, L. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 409.
- [51] Zhang, L.; Chen, J.-Y.; Chen, J.-K.; Jin, L.-C.; Zheng, X.-Y.; Jiang, X.-P.; Yu, C.-M. *Tetrahedron Lett.* **2019**, *60*, 1053.
- [52] Luo, Y.; Guo, L.-M.; Yu, X.-L.; Ding, H.-S.; Wang, H.-J.; Wu, Y. *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 3203.
- [53] Kona, C. N.; Nishii, Y.; Miura, M. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 4806.
- [54] Ji, S.-Y.; Yan, K.-L.; Li, B.; Wang, B.-Q. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 5981.
- [55] Li, C.-S.; Li, M.; Zhong, W.-T.; Jin, Y.-B.; Li, J.-X.; Wu, W.-Q.; Jiang, H.-F. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 872.
- [56] Hu, S.-P.; Du, S.-Y.; Yang, Z.-G.; Ni, L.-F.; Chen, Z.-K. *Adv. Synth. Catal.* **2019**, *361*, 3124.
- [57] Chen, X.; Wang, M.-H.; Zhang, X.-Y.; Fan, X.-S. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 2541.
- [58] Song, X.-H.; Han, X.; Zhang, R.; Liu, H.; Wang, J. *Molecules* **2019**, *24*, 1884.
- [59] Wu, X.-P.; Xiao, Y.; Sun, S.; Yu, J.-T.; Cheng, J. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 6653.
- [60] Wang, P.-Y.; Xu, Y.-W.; Sun, J.-Q.; Li, X.-W. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 8459.
- [61] Hanchate, V.; Kumar, A.; Prabhu, K. R. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 8424.
- [62] Lou, J.; Wang, Q.-N.; Zhou, Y.-G.; Yu, Z.-K. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 9217.
- [63] Kommagalla, Y.; Ando, S.; Chatani, N. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 1375.
- [64] Hanchate, V.; Devarajappa, R.; Prabhu, K. R. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 2878.
- [65] Dong, Y.-Q.; Yu, J.-T.; Sun, S.; Cheng, J. *Chem. Commun.* **2020**, 56, 6688.
- [66] Jia, Q.-Q.; Kong, L.-H.; Li, X.-W. *Org. Chem. Front.* **2019**, *6*, 741.
- [67] Yu, Y.-Q.; Wu, Q.-L.; Liu, D.; Yu, L.; Tan, Z.; Zhu, G.-G. *Org. Chem. Front.* **2019**, *6*, 3868.
- [68] Zhou, M.-D.; Peng, Z.; Wang, H.; Wang, Z.-H.; Hao, D.-J.; Li, L. *Adv. Synth. Catal.* **2019**, *361*, 5191.
- [69] Wen, S.; Chen, Y.-H.; Zhao, Z.-M.; Ba, D.; Lv, W.-W.; Cheng, G.-L. *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 1216.

(Lu, Y.)