

α -酮酸的脱羧酰基化/环化反应研究进展

吴业春 于金涛*

(常州大学石油化工学院 江苏常州 213164)

摘要 α -酮酸的脱羧反应是得到酰基自由基的简便高效的方法, 而连续的自由基环化反应是合成环状结构, 特别是杂环结构的重要途径. 通过 α -酮酸脱羧产生酰基自由基引发的自由基环化反应, 可以高效构建酰基化的吲哚酮、喹啉酮、菲啉、香豆素、色酮、苯并噻吩、吡咯[1,2-*a*]吲哚等结构. 介绍了 α -酮酸脱羧产生酰基自由基而引发的自由基历程的酰基化/环化反应的最新进展.

关键词 α -酮酸; 环化反应; 自由基反应; 酰基化

Recent Advances in the Decarboxylative Acylation/
Cyclization of α -Keto Acids

Wu, Yechun Yu, Jintao*

(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou, Jiangsu 213164)

Abstract Decarboxylation of α -keto acids is a simple and efficient method to obtain corresponding acyl radicals. Cascade radical cyclization has been proved as efficient approach towards cyclic structures, especially heterocyclic ones. A variety of acylated cyclic compounds such as indolones, quinolinones, phenanthridines, coumarins, chromones, benzothiophenes, and pyrrole[1,2-*a*]indoles could be constructed using α -keto acids via the decarboxylative acylation/cyclization with acyl radicals as intermediates. This review focuses on the recent advances in the acylation/cyclization reaction triggered by acyl radicals that formed from the decarboxylation of α -keto acids.

Keywords α -keto acids; cyclization reaction; radical reaction; acylation

α -酮酸(又称 α -氧亚基羧酸)是一类重要的羧酸分子, 这类化合物在动物、植物和细菌的生物系统中起着至关重要的作用, 直接参与为细胞提供能量的生理过程^[1]. 传统上, α -酮酸常作为亲电试剂参与酯化及缩合反应. 在 1991 年, Fontana 和 Minisci 课题组第一次使用 α -酮酸为酰基化试剂, 实现了吡啶的 C2-单酰基化反应, α -酮酸脱羧得到的酰基自由基是反应的中间体^[2]. 此后, 以 α -酮酸作为酰基化试剂的反应研究经历了较长的停滞期. 2008 年, Gooßen 等^[3]开发了一种钼/铜协同催化的 α -酮酸盐与有机卤化物的脱羧交叉偶联反应合成二芳基酮. 至此, α -酮酸作为优秀的酰基化试剂重新引起关注. 氨甲酰自由基是一种特殊的酰基自由基, 具有较高的反应活性, 可以用于合成具有酰胺官能团的分子和含氮杂环. 草氨酸(2-氨基-2-氧乙酸)性质稳定、易于制备, 以草氨酸为氨甲酰自由基来源, 是近年来发展起来简单高效

得到氨甲酰自由基的方法^[4]. 相较于其他的酰基化试剂(如酰氯、CO 等), α -酮酸结构稳定, 低毒, 反应易于操作, 副产物只有 CO₂, 因此是一类非常理想的酰基化试剂.

环状化合物, 特别是杂化结构是有机分子中普遍存在的结构. 通过自由基历程的连续的加成、环化反应是构建环状化合物的有效途径^[5]. 近年来, α -酮酸的脱羧酰基化反应引起了广泛关注, 段新华^[6]、Lenardão^[7]、葛海波^[8]等先后就 α -酮酸脱羧酰基化反应的研究进行了总结和讨论. 然而, 基于 α -酮酸产生酰基自由基的酰基化/环化反应目前还没有人对其进行总结和评述. 鉴于 α -酮酸在酰基化反应中的重要地位以及自由基环化反应的独特优势, 本综述将详细介绍近十年来 α -酮酸的脱羧酰基化/环化反应. 这些反应过程大都是在过渡金属或氧化剂或光的作用下, 由 α -酮酸脱羧产生酰基自由基引发的串联反应, 经环化过程得到目标的环状结构. 本综述

* Corresponding author. E-mail: yujintao@cczu.edu.cn

Received May 17, 2022; revised June 23, 2022; published online July 5, 2022.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21672028).

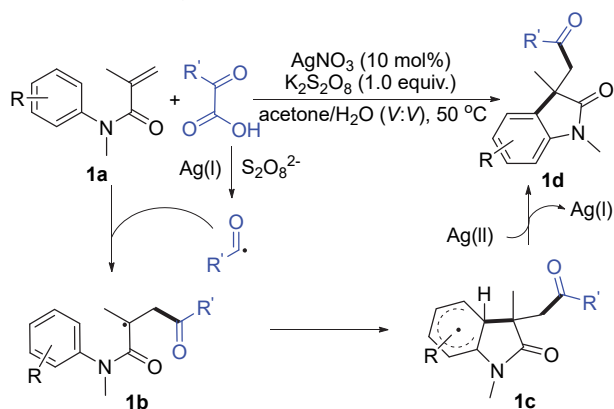
国家自然科学基金(No. 21672028)资助项目.

的内容主要包括: (1)银促进的 α -酮酸的脱羧酰基化/环化反应; (2)无过渡金属参与 α -酮酸的脱羧酰基化/环化反应; (3)可见光促进 α -酮酸的脱羧酰基化/环化反应几部分的内容。

1 银促进的 α -酮酸脱羧酰基化/环化反应

在过去的几十年里, 过渡金属催化烯烃氧化双功能化被广泛用于 C—C 和 C—杂键的构建, 金属催化烯烃分子双功能化已成为合成杂环化合物最有效和最常用的方法^[9]。

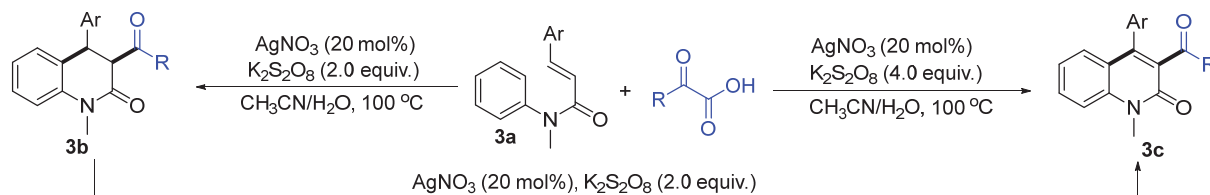
2013 年, 段新华课题组^[10]开发了 AgNO_3 催化 N -芳基丙烯酰胺与 α -酮酸的脱羧酰基化反应合成吡啶酮。该反应条件温和, 可以在水相中完成, 且官能团耐受性好, 底物范围广, 以非常高的收率得到一系列酰基化的吡啶酮结构(Scheme 1)。随后, 作者提出该反应的机理: 首先, 在 Ag(I) 和 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 存在下, 芳基酰胺甲酸脱羧转化为酰基自由基, 随后加成到 N -芳基丙烯酰胺 **1a** 的 C=C 双键上得到自由基中间体 **1b**。接着, **1b** 发生分子内环化生成自由基中间体 **1c**。最后, Ag(II) 将中间体 **1c** 氧化成相应的碳正离子, 脱质子得到环化产物吡啶酮 **1d**。



图式 1 AgNO_3 催化 N -芳基丙烯酰胺与 α -酮酸合成酰基化吡啶酮

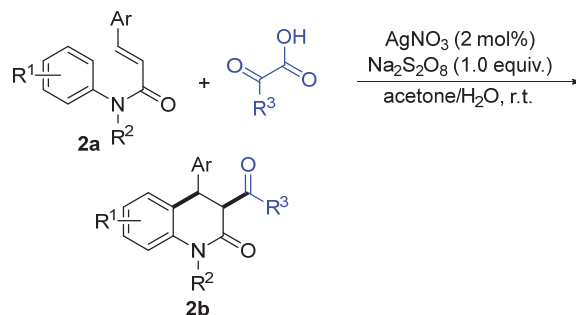
Scheme 1 AgNO_3 -catalyzed reaction of N -aryl acrylamides with α -keto acids towards acylated oxindoles

随后, 2014 年他们^[11]又以肉桂酰胺为自由基受体, 研究了在 AgNO_3 催化下与 α -酮酸的区域选择性自由基加成/环化反应(Scheme 2)。反应同样是在水相进行,



图式 3 AgNO_3 催化 α -酮酸与 N -芳基肉桂酰胺合成 C-3 酰基化喹啉酮及二氢喹啉酮

Scheme 3 AgNO_3 -catalyzed synthesis of C-3 acylated quinolinones and dihydroquinolinones from α -keto acids and N -aryl cinnamyl amides



图式 2 AgNO_3 催化肉桂酰胺与 α -酮酸合成 C-3 酰基二氢喹啉酮

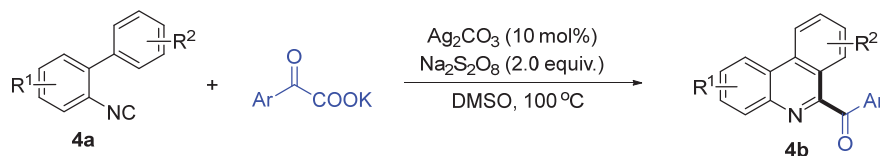
Scheme 2 Synthesis of C-3 acylated dihydroquinolinone from cinnamyl amides and α -keto acids catalyzed by AgNO_3

条件温和, 但银催化剂用量更低。反应经历类似的酰基自由基对不饱和键的加成、环化、氧化脱氢过程, 以中等至良好的产率合成了一系列 3-酰基-4-芳基二氢喹啉-2(1H)-酮 **2b**。

2014 年, 买文鹏课题组^[12]也实现了水相 AgNO_3 催化肉桂酰胺与 α -酮酸的自由基串联环化反应, 合成 3-酰基-4-芳基二氢喹啉-2(1H)-酮 **3b**, 产率高达 84%。值得一提的是, 当增加氧化剂 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 至 4 equiv. 时, 进一步脱氢得到 3-酰基-4-芳基喹啉-2(1H)-酮 **3c** (Scheme 3)。该水相“一锅煮”反应经历了脱羧、环化及脱氢过程, 更为绿色, 原子经济性更高。机理上: 过量的过硫酸盐阴离子在 Ag^+ 的催化下歧化为硫酸根负离子和硫酸根自由基阴离子, 后者夺取 **3b** C-3 位的氢, 引发脱质子过程得到脱氢产物喹啉-2(1H)-酮 **3c**。

同年, 雷爱文课题组^[13]开发了 Ag_2CO_3 催化 α -酮酸盐与 2-异腈联苯的自由基脱羧环化/酰基化反应, 以中等到良好的收率合成一系列官能化的 6-酰基菲啶化合物 **4b** (Scheme 4)。该反应开发了一类新型的自由基历程的 C1 合成子插入的方法。反应机理涉及酰基自由基对异腈叁键的加成、分子内环化及氧化脱质子过程。作者还通过电子顺磁共振波谱(EPR)实验证实了反应中涉及到了 Ag(I) - Ag(II) 的催化循环过程。

香豆素是一类非常重要的杂环结构, 含有香豆素骨架的分子广泛存在于天然产物及药物分子结构中, 因此香豆素的合成引起了人们的广泛关注。2015 年, 王桦和

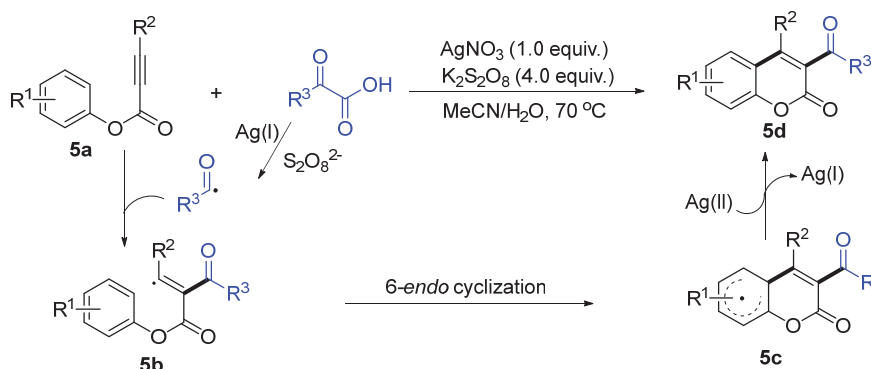
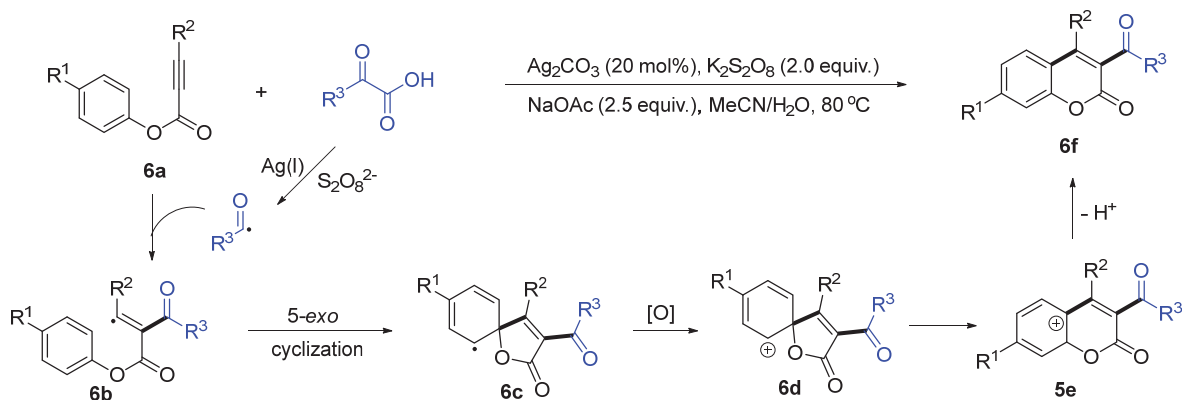
图式 4 银催化 2-异腈联苯与 α -酮酸盐合成 6-酰基菲啉Scheme 4 Silver-catalyzed synthesis of 6-acyl phenanthridines from 2-isocyanobiphenyl and α -oxocarboxylates

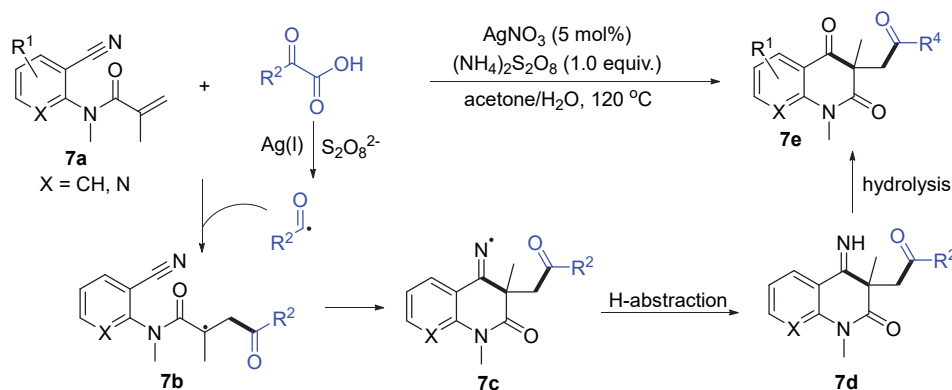
杨道山团队^[14]使用 AgNO_3 为催化剂, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 为氧化剂, 通过 α -酮酸对丙炔酸芳基酯的直接双官能化, 实现了 3-酰基香豆素结构的高效合成(Scheme 5). 作者通过对照实验发现, 加入自由基抑制剂四甲基哌啶氧化物(TEMPO)或 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(BHT)后, 反应受到明显的抑制, 证实反应是经历了自由基过程. 根据控制实验结果, 他们提出了以下反应机理(Scheme 5): α -酮酸脱 CO_2 生成的酰基自由基对炔酸酯叁键 **5a** 的选择性加成, 得到芳基稳定化的烯基自由基中间体 **5b**. 随后, 分子内 6-内环化、氧化脱氢得到最终产物 **5d**.

几乎同时, 丁秋平和邱观音生课题组^[15]报道了 Ag_2CO_3 催化, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 氧化丙炔酸芳基酯与 α -酮酸的脱羧自由基环化反应, 高效地合成了 3-酰基香豆素衍生物

(Scheme 6). 该反应使用 20 mol% 的 Ag_2CO_3 , 并加入 NaOAc 为添加剂, 反应体系具有良好的官能团耐受性. 控制实验表明, 与王桦和杨道山的反应不同^[14], 该反应经历的是酰基自由基对叁键加成、5-外环化、氧化、酯基迁移和脱质子的串联过程(Scheme 6). 值得一提的是, 虽然反应条件相似, 但该体系中没有监测到 6-内环化的产物.

N 中心的亚氨基自由基通常情况下稳定性较低, 因此以 N 中心亚胺自由基位中间体的反应具有较大挑战性. 2016 年, 李亚民团队^[16]实现了 AgNO_3 催化邻氰基丙烯酸酯与 α -酮酸的氧化自由基加成/环化串联反应. 该反应底物范围广, 官能团耐受性好, 为合成酰基化的喹啉-2,4(1*H*,3*H*)-二酮提供了行之有效的途径. 反应机理

图式 5 AgNO_3 促进炔酸酯与 α -酮酸合成 3-酰基香豆素Scheme 5 Silver-mediated radical cyclization of alkynoates and α -keto acids towards 3-acylated coumarins图式 6 炔酸酯与 α -酮酸的 5-外环化反应合成 3-酰基香豆素Scheme 6 Radical 5-*exo* cyclization of alkynoates and α -keto acids towards 3-acylated coumarins



图式 7 银催化邻氰基丙烯酰胺与 α -酮酸的反应合成酰基化的喹啉-2,4-二酮

Scheme 7 Silver-catalyzed cascade reaction of *o*-cyanoarylacrylamides and α -keto acids towards acylated quinoline-2,4-diones

(Scheme 7)如下: 酰基自由基进攻邻氰基丙烯酰胺 **7a** 的碳碳双键形成烷基自由基中间体 **7b**, 随后烷基自由基与腈基发生分子内加成环化得到 N 中心的亚胺自由基 **7c**. 最后, **7c** 经连续的攫氢、水解过程得到目标产物 **7e**.

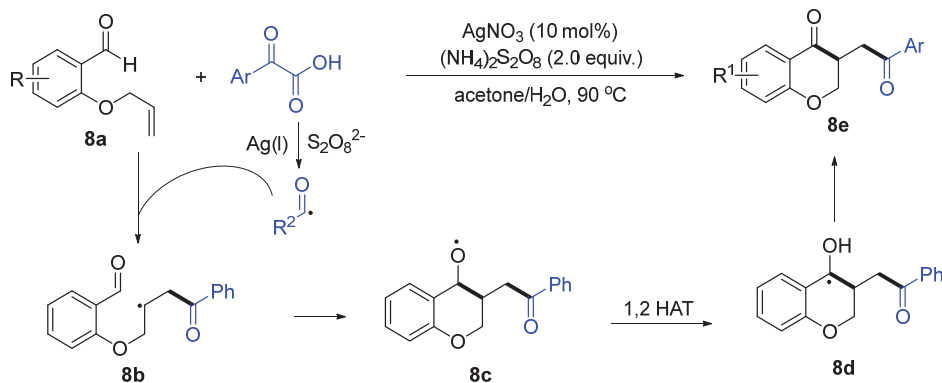
同一年, 吴磊课题组^[17]实现了 AgNO_3 催化、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 氧化的串联脱羧、氧化环化反应得到酰基化的二氢黄酮(Scheme 8). 该反应的独特之处在于缺电子的醛基作为碳自由基受体. 此外, 反应具有良好的官能团耐受性, 以中等到较好的产率得到含各类取代基的酰基化的二氢黄酮结构. 根据实验结果, 提出可能的反应机理(Scheme 8): 酰基自由基与底物 **8a** 的双键加成形成自由基中间体 **8b**. 接着, **8b** 中的碳自由基对羰基加成、环化得到氧自由基 **8c**. 随后 **8c** 经历 1,2-氢迁移生成苄基自由基 **8d**. 最后的脱氢过程生成目标产物酰基化二氢黄酮 **8e**.

2018 年, 夏远志课题组^[18]发展了一种 AgNO_3 催化、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 氧化, 2-炔基硫代茴香醚与 α -酮酸的自由基级联环化反应, 得到 2-芳基-3-酰基苯并噻吩. 该方法操作简单, 具有良好的官能团兼容性. 但当炔基所连的苯环上是 CN, CO_2Me 和 NO_2 等吸电子基时对反应不利(Scheme

9). 在反应中, 酰基自由基对 2-炔基硫代苯甲醚 **9a** 选择性加成得到烯基自由基中间体 **9b**, 接下来 **9b** 经历 5-外环化、脱甲基自由基得到目标产物 2-苯基-3-苯甲酰基苯并噻吩 **9c**. C—S 键均裂得到的甲基自由基通过攫氢生成副产物 CH_4 .

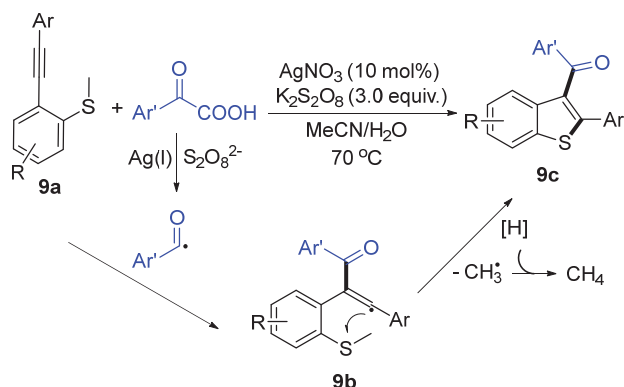
2018 年, Mkrtchyan 和 Iaroshenko 课题组^[19]报道了 AgNO_3 催化、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 氧化 α -酮酸与邻羟基芳胺酮的反应得到 3-酰基色酮(Scheme 10). 该反应官能团耐受性好, 以中等到优秀的产率得到一系列含各类取代基的 3-酰基色酮. 然而, Br 或 I 取代的 α -酮酸会发生脱卤素副反应. 在反应过程中, 酰基自由基加成到邻羟基芳胺酮 **10a** 的碳碳双键上, 形成自由基中间体 **10b**, 随后被氧化生成相应的亚胺阳离子中间体 **10c**. **10c** 经分子内环化得到氧鎓化合物 **10d**, 再经过去质子化及二甲胺消除过程生成目标产物 3-酰基色酮 **10e**.

由于含氮多环结构广泛存在于生理活性分子及天然产物结构中, 因此这类结构的合成具有重要的意义. 2019 年, 李亚民课题组^[20]实现了 α -酮酸与 2-氰基-3-芳基苯胺取代的丙烯酸酰胺氧化脱羧级联环化反应. 该反应官能团耐受性好, 底物范围广, 一步同时构建一个

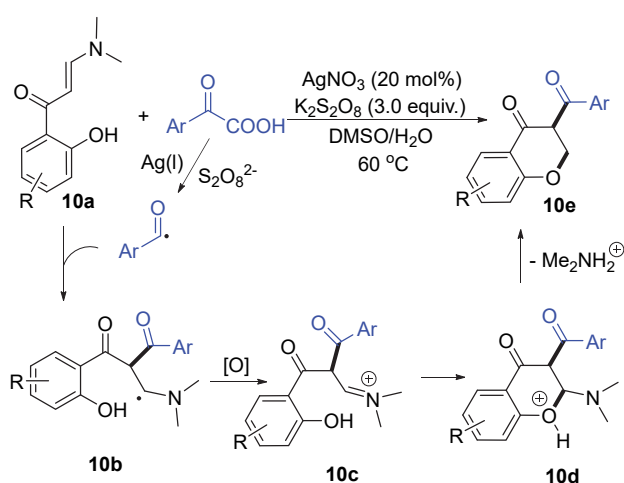


图式 8 AgNO_3 催化串联脱羧/氧化环化反应合成二氢黄酮

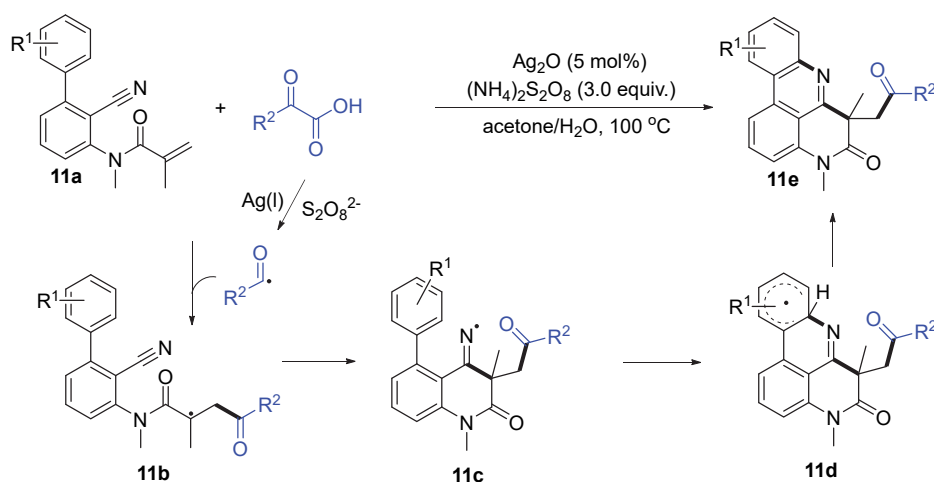
Scheme 8 AgNO_3 -catalyzed cascade decarboxylation and oxidative cyclization toward dihydroflavonoids



图式 9 2-炔基硫代苯甲醚与 α -酮酸合成 3-酰基苯并噻吩
Scheme 9 Synthesis of 3-acylbenzothiophenes via radical cyclization of 2-alkynylthioanisoles with α -keto acids



图式 10 银催化邻羟基芳胺酮与 α -酮酸合成 3-酰基色满酮
Scheme 10 Silver-catalysed decarboxylative cross-coupling of α -keto acids with *ortho*-hydroxyarylenaminones towards 3-acylchromones



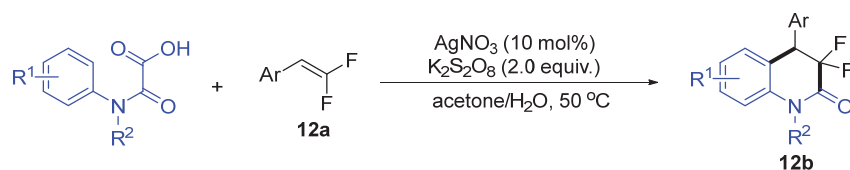
图式 11 2-氰基-3-芳基丙烯酰胺与 α -酮酸的脱羧环化反应
Scheme 11 Decarboxylative cyclization of α -keto acids with 2-cyano-3-arylaniline acrylamides

C—N 键、两个 C—C 键以及一个季碳中心, 是合成羰基取代吡啶[4,3,2-*gh*]菲咯啉的有效途径。基于自由基抑制(捕获)及同位素实验, 作者提出了一种可能的机理(Scheme 11): 酰基自由基进攻丙烯酰胺 **11a** 的 C=C 双键生成烷基自由基中间体 **11b**。接着, **11b** 的碳自由基加成到氰基上形成亚胺自由基 **11c**, 并发生分子内环化得到自由基中间体 **11d**, 最后脱氢得到产物 **11e**。Ag₂O 的作用可能是作为 Lewis 酸与 α,β -不饱和羰基的 O 原子配位, 以增加碳碳双键的活性或者稳定自由基中间体。当然, 不能完全排除 Ag(II) 参与了 α -酮酸的脱羧过程。

2019 年, 刘小卒课题组^[21]发展了一种 AgNO₃ 催化的草氨酸与偕二氟烯烃的脱羧自由基加成/环化反应, 合成了一系列含 CF₂ 的 3,4-二氢喹啉酮 **12b** (Scheme 12)。该方法条件温和, 官能团耐受性高, 是合成这类杂环结构的有效途径。

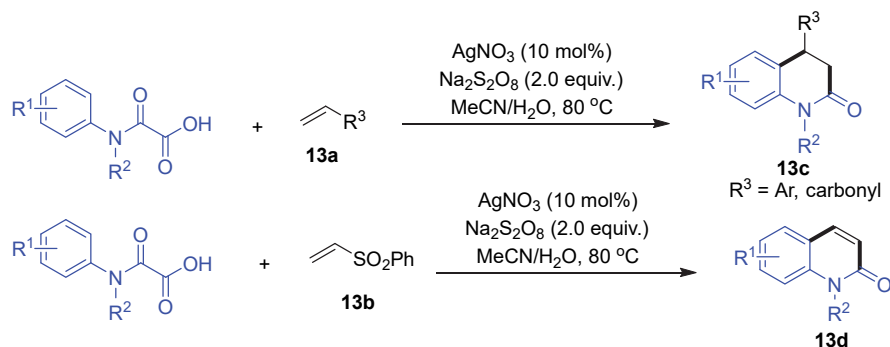
2020 年, 冯高峰课题组^[22]将烯烃底物拓展到苯乙烯以及缺电子烯烃, 在银催化下得到含有各种取代基的 4-芳基(羰基)-3,4-二氢喹啉-2(1*H*)-酮 **13c** 和喹啉-2(1*H*)-酮 **13d** (Scheme 13)。

2020 年, Reddy 课题组^[23]以 Ag₂CO₃ 为催化剂, K₂S₂O₈ 为氧化剂, 在 70 °C 条件下实现了 *N*-芳基丙炔酰胺与 α -酮酸的脱羧酰基化/螺环化反应, 合成功能化的螺[4,5]三烯酮结构。操作简便、底物范围广、原料易得是该方法的显著特点。作者提出了可能的机理(Scheme 14): 酰基自由基加成到丙炔酰胺的碳碳叁键上得到烯基自由基 **14b**, 该烯基自由基经分子内环化去芳构化, 并被氧化得到中间体 **14c**。14c 与 H₂O 反应得到半缩醛 **14d**, 最后经水解脱甲醇得到产物 3-酰基螺[4,5]三烯酮 **14e**。



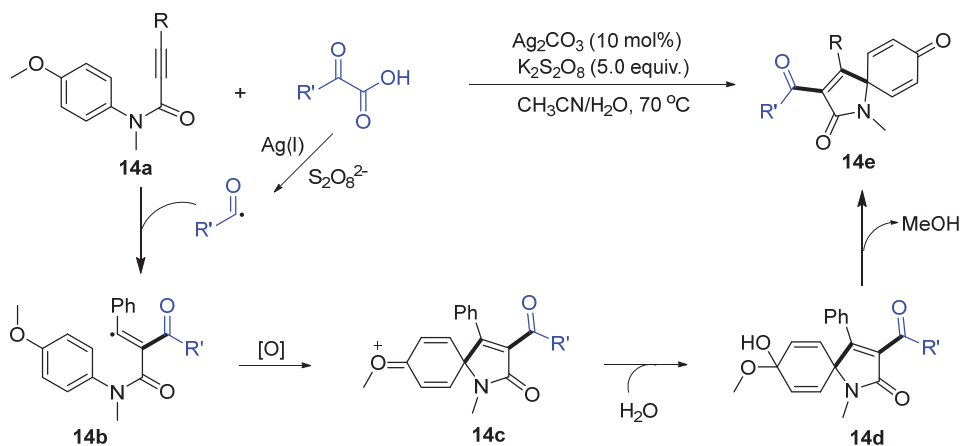
图式 12 银催化草氨酸与偕二氟烯烃合成 3,4-二氢喹啉酮

Scheme 12 Ag-catalyzed synthesis of 3,4-dihydroquinolinones from oxalic acids and alkenes



图式 13 银催化草氨酸的脱羧自由基加成/环化反应合成喹啉-2-酮

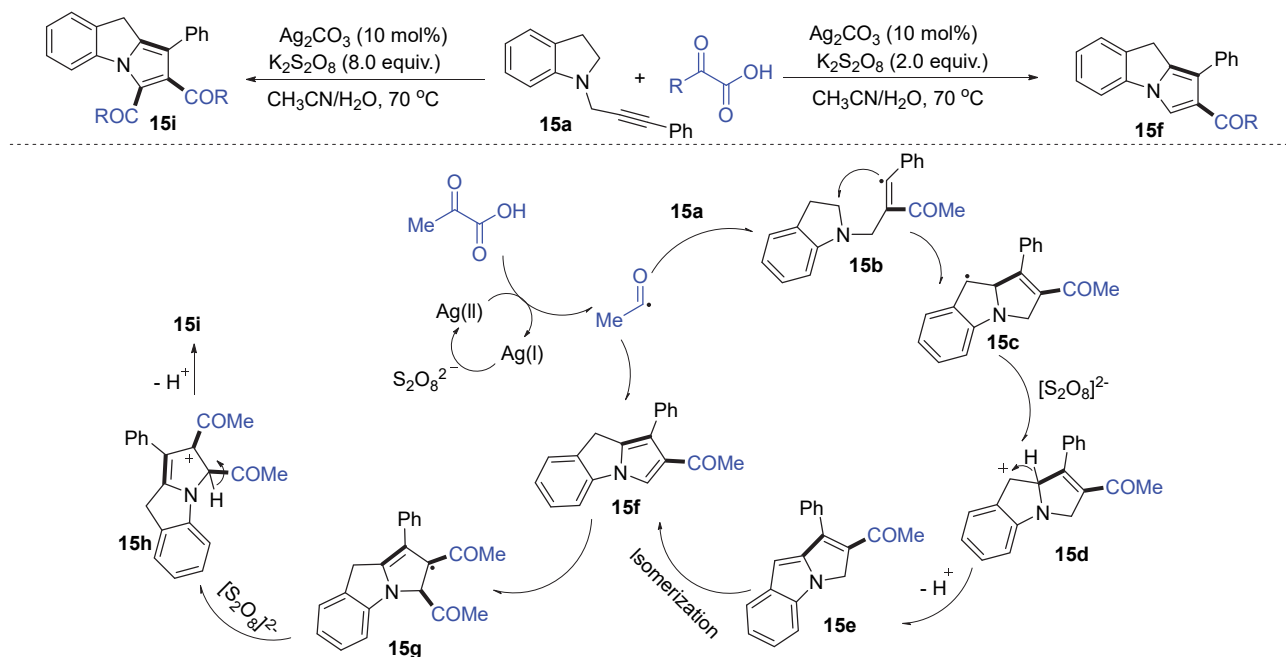
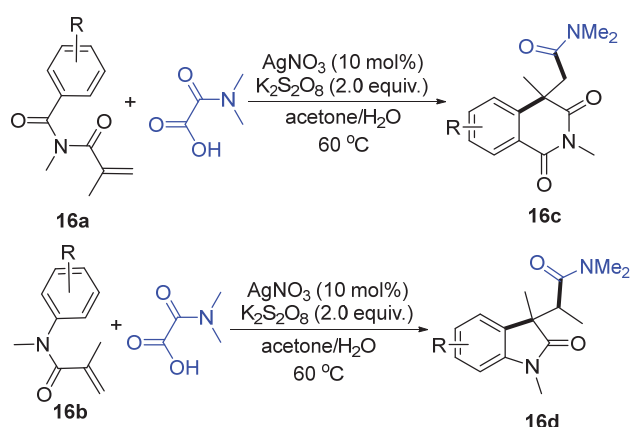
Scheme 13 Silver-catalyzed decarboxylative radical addition/cyclization towards quinolin-2-ones

图式 14 银催化 *N*-芳基丙酰胺与 α -酮酸合成螺[4,5]三烯酮反应Scheme 14 Synthesis of 3-acyl-spiro[4,5]trienones via silver-catalyzed decarboxylative acylation and *ipso*-cyclization

2020 年, 同一课题组^[24]实现了 Ag_2CO_3 催化的 *N*-丙炔基吡啶与 α -酮酸的脱羧环化反应, 得到酰基化的吡咯[1,2-*a*]吡啶和化合物。在该反应中, 通过调节氧化剂的量可以得到单酰基化或二酰基化吡咯[1,2-*a*]吡啶: 使用 2 equiv. 的氧化剂得到单酰基化产物, 而使用 8 equiv. 的氧化剂得到二酰基化产物。该反应条件温和、底物范围广, 提供了一种有效的合成二酮的方法, 而此类二酮结构很难通过其他方法合成(Scheme 15)。基于实验的结果以及相关文献的报道, 作者提出可能的机理: 首先, 酰基自由基加成到 *N*-丙炔基吡啶的碳碳叁键上得到烯基自由基 15b, 再经过分子内环化过程得到自由基中间体 15c。然后, 中间体 15c 被 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 氧化生成阳离子中

间体 15d, 并经历脱质子、异构化过程生成单酰基产物 15f。当使用过量的氧化剂(8 equiv. 的 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)时, 15f 与另一分子的酰基自由基加成生成中间产物 15g。最后, 经过连续的氧化、脱质子过程, 生成二酰基吡咯[1,2-*a*]吡啶 15i。

2020 年, 马军岩和姜峰团队^[25]开发了一种绿色高效的合成氮杂环取代乙酰胺的方法。无机过硫酸盐作为氧化剂, 通过氮甲酰基自由基对活化烯烃的双键加成、环化, 得到酰胺衍生化的异喹啉二酮 16c 和吡啶酮 16d。使用该方法可将含氮试剂的消耗量从传统的 20 equiv. 降低至 1.5 equiv. 不仅降低了成本, 也减少了潜在的污染, 环保可持续(Scheme 16)。反应机理与 Scheme 1 提到的

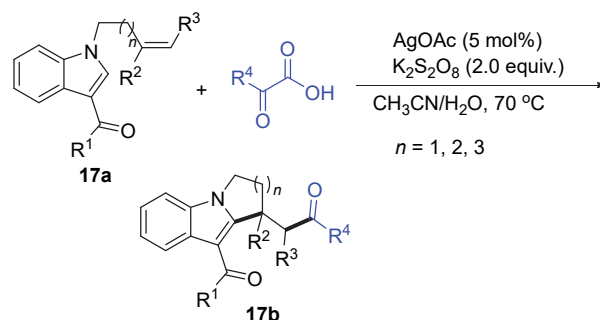
图式 15 *N*-丙炔基吲哚与丙酮酸反应合成单酰化和二酰化吡咯[1,2-*a*]吲哚Scheme 15 Synthesis of mono- and diacylated pyrro[1,2-*a*]indoles from *N*-propynylindoles and α -keto acids

图式 16 银催化脱羧酰胺基化反应合成酰胺化的异喹啉二酮和吲哚酮

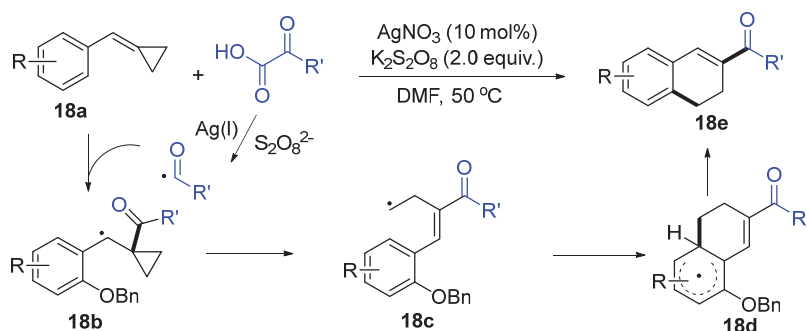
Scheme 16 Silver-catalyzed decarboxylative aminoformylation towards azaheterocyclic acetamides

类似。2022 年, 周明东和孙京课题组^[26]利用 *N*-芳基丙烯酰胺和草氨酸为原料, 在类似条件下实现了 3,3-二取代氨甲酰官能化的吲哚酮化合物的高效合成。

最近, 张继坦等^[27]以 *N*-烯丙基吲哚为自由基受体, 实现了 AgOAc 催化、 $K_2S_2O_8$ 参与的非活化烯烃的区域选择性酰化反应, 得到一系列酰基化的 2,3-二氢-1*H*-吡咯[1,2-*a*]吲哚(Scheme 17)。该反应实现了对未活化烯烃的酰基/芳基化, 具有非常高的区域选择性及较广的底物范围。无论是端烯还是非端烯都能与酰基自由基发生反应, 得到对应的吡咯[1,2-*a*]吲哚 17b。

图式 17 银催化 *N*-烯丙基吲哚与 α -羧基酸合成吡咯[1,2-*a*]吲哚Scheme 17 Synthesis of pyrro[1,2-*a*]indole from *N*-allyl indole and α -carbonyl acid catalyzed by silver

从机理方面看, 上述酰基自由基引发的环化反应都是首先发生的是酰基自由基对不饱和键(碳碳双键、碳碳叁键、碳氮叁键)的加成, 接下来经历分子内环化得到环状结构。众所周知, 亚烷基环丙烷(ACPs)分子由于有较大的环张力和反应活性, 是有机合成中非常重要原料^[28]。2019 年, 刘宇课题组^[29]报道了一种新型且有效的 $AgNO_3$ 催化、 $K_2S_2O_8$ 参与的亚烷基环丙烷与 α -酮酸的氧化 C—C σ -键的酰基化/芳基化反应, 得到 2-酰基-3,4-二氢萘结构(Scheme 18)。这种自由基酰化/芳基化转化是通过 α -酮酸的脱羧、碳-碳双键的酰化、C—C σ -键的断裂以及分子内环化实现的。该脱羧双功能化反应的机理如下: 酰基自由基加成到亚烷基环丙烷的碳碳双键上得到较稳定的苄基自由基中间体 18b, 随后开环形成烷基自由基 18c。接着经历连续的分子内自由基加

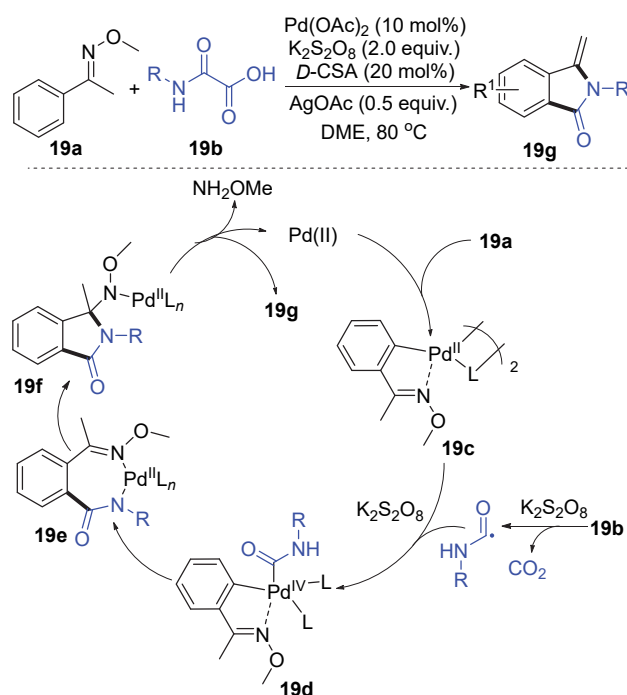


图式 18 银催化亚烷基环丙烷的 C—C σ -键的酰基化/芳基化反应合成 2-酰基-3,4-二氢萘

Scheme 18 Silver-catalyzed oxidative C—C σ -Bond acylation/arylation of alkylidenecyclopropanes towards 2-acyl-3,4-dihydronaphthalenes

成、氧化、脱质子过程得到目标产物 2-酰基-3,4-二氢萘 **18e**。

王官武课题组^[30]以 *N*-单取代的草氨酸作为简单易得的氨甲酰自由基源，在 Ag(I) 的促进下同时使用钯催化剂，首次实现了 *O*-甲基酮肟邻位酰胺化/环化反应，得到具有生理活性的 3-甲亚基异吲哚酮。根据实验结果以及之前的文献，作者提出了一个合理的反应途径 (Scheme 19)：首先，底物 *O*-甲基酮肟的邻位 C—H 键活化并与 Pd(II) 配位形成一个五元环钯中间体 **19c**。接着，**19c** 与草氨酸在 K₂S₂O₈ 的辅助下脱羧产生的氨甲酰自由基反应生成 Pd(IV) 中间体 **19d**。中间体 **19d** 经重新配位得到中间体 **19e**，接下来肟插入到 N—Pd 键中得到中间体 **19f**。最后， β -H 消除解离一分子甲氧基胺得到 3-甲亚基异吲哚酮 **19g**，同时再生 Pd(II) 催化剂。



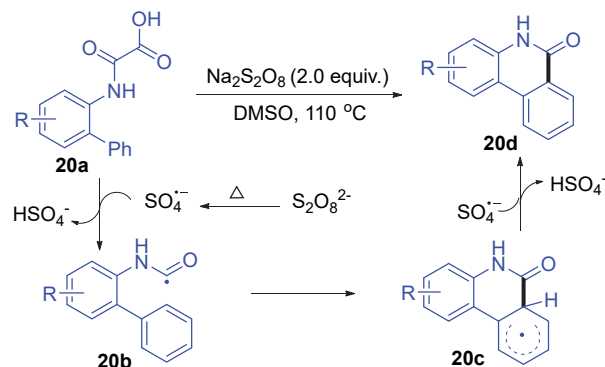
图式 19 钯催化酮肟与草氨酸的脱羧邻位酰胺化反应

Scheme 19 Palladium-catalyzed decarboxylative *ortho*-amidation of *O*-methyl ketoximes with oxamic acids

2 无过渡金属参与 α -酮酸的脱羧酰基化/环化反应

由银促进的 α -酮酸脱羧产生的酰基自由基参与的酰基化/环化反应取得了丰硕的成果，然而过渡金属催化剂价格昂贵，且会产生重金属残留等问题，因此，无过渡金属参与的脱羧酰基化/环化反应研究显得尤为重要。近年来，过硫酸盐作为廉价、低毒和容易获得的氧化剂，在氧化偶联反应领域起到了重要作用，引起了人们广泛的兴趣^[31]。

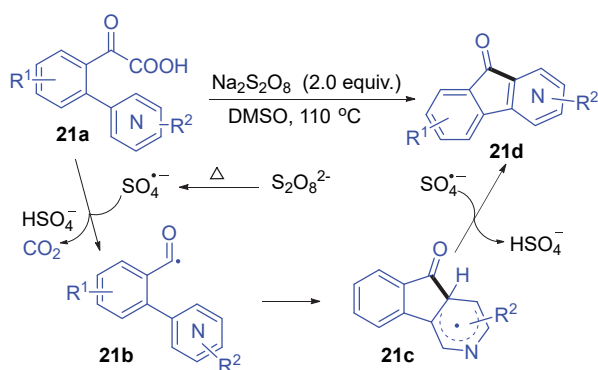
2014 年，张勇慧和罗增伟课题组^[32]在氧化剂 Na₂S₂O₈ 促进下，实现了联芳基-2-草氨酸的脱羧/分子内环化反应合成了菲咯烷酮。该工作是无过渡金属催化下，未活化烯烃的分子内脱羧酰基化反应。作者提出了可能的反应机理 (Scheme 20)：过硫酸根离子加热产生的硫酸根自由基阴离子促使联芳基-2-草氨酸 **20a** 发生脱羧反应生成相应的氨甲酰自由基 **20b**。接着经历分子内自由基加成/环化、脱氢过程得到目标产物菲咯烷酮 **20d**。



图式 20 联芳基-2-酰胺酸分子内脱羧合成菲咯烷酮

Scheme 20 Synthesis of phenanthridinones from biaryl-2-oxamic acids via intramolecular decarboxylative cyclization

氮杂茚酮是一种特殊的稠和杂环, 广泛存在于天然产物和药物中, 具有多种药理和生物活性. 在以往氮杂茚酮的合成方法中, 很大程度上依赖于 Friedel-Crafts 酰基化反应, 但有明显的局限性, 如反应仅对富电子的芳烃有效、对酸敏感官能团的耐受性不足以及化学和区域选择性低等, 限制了它们的广泛应用. 2017 年, Laha 等^[33]在无过渡金属参与的中性条件下开发了 2-氧代-2-(邻(杂)芳基苯基)乙酸的分子内 Minisci 酰基化反应, 是合成氮杂茚酮的新途径(Scheme 21). 与目前已知的 Minisci 酰化区别在于: (a)避免使用银催化剂, (b)不需要任何酸性条件来活化吡啶, (c)反应条件中性, 因此对官能团的耐受性好. 作者提出了可能的机理: 首先, 过硫酸盐在加热条件下原位产生的硫酸根自由基阴离子($\text{SO}_4^{\cdot-}$)与 2-氧代-2-(邻(杂)芳基苯基)乙酸 **21a** 发生氢转移以及脱羧反应, 得到酰基自由基 **21b**. **21b** 经过分子内自由基加成/环化得到自由基中间体 **21c**. 最后经脱氢过程得到氮杂茚酮 **21d**.



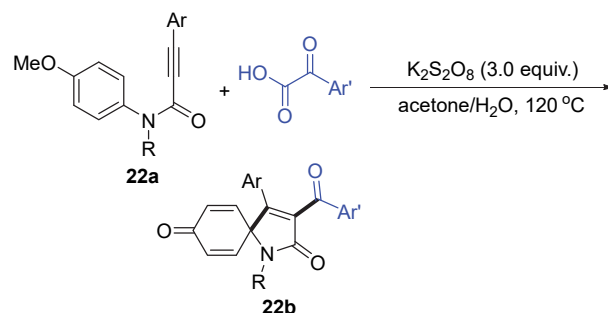
图式 21 分子内 Minisci 酰基化合成氮杂茚酮

Scheme 21 Intramolecular Minisci acylation for the synthesis of azafluorenones

2020 年, Volla 课题组^[34]实现了 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 促进的 α -酮酸与 *N*-(对甲氧基芳基)丙炔酰胺 **22a** 的串联酰化和去芳构化反应, 以良好至优异的产率合成了氮杂螺[4,5]-三烯酮 **22b** (Scheme 22). 这种方法操作简单, 不需要过渡金属催化剂参与. 此外, 该策略还可应用于一锅煮实现连续的 Ugi 反应/螺环化/杂-Michael 反应, 合成含有季碳螺中心的复杂三环结构.

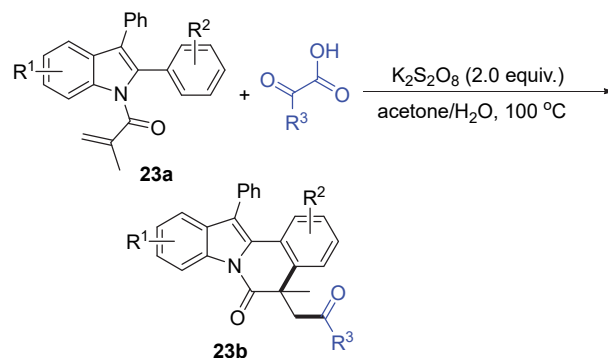
2021 年, 陈建忠课题组^[35]报道了在空气氛围和无过渡金属催化剂参与的温和条件下, 2,3-二芳基-*N*-丙烯酰基吲哚与 α -酮酸发生脱羧环化反应, 合成酰基化的吲哚[2,1- α]异喹啉衍生物 **23b** (Scheme 23). 该方法具有底物范围广、官能团耐受性好等特点.

2021 年, 王磊课题组^[36]报道了 *N*-取代的 2-芳基苯并咪唑与草氨酸的自由基级联环化反应, 一步构建两个 C—C 键得到氨甲酰化的苯并咪唑异喹啉酮结构 **24b** (Scheme 24).



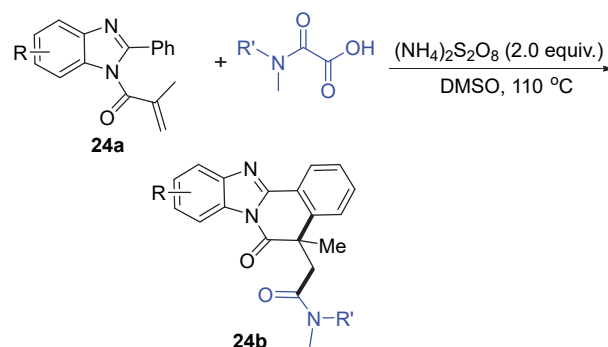
图式 22 *N*-(对甲氧基芳基)丙炔酰胺与 α -酮酸合成氮杂螺[4,5]-三烯酮反应

Scheme 22 Reaction of *N*-(*p*-methoxy aryl) propynamides and α -ketoic acids towards azaspiro[4,5]trienones



图式 23 2,3-二芳基-*N*-丙烯酰基吲哚与 α -酮酸合成酰基化吲哚[2,1- α]异喹啉

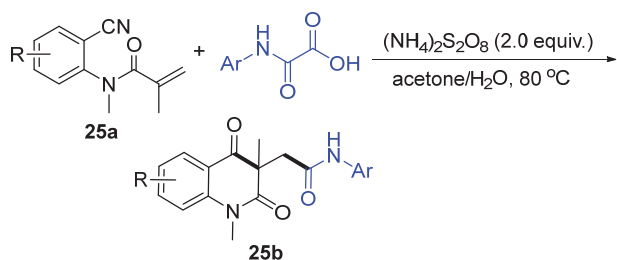
Scheme 23 Synthesis of acylated indole[2,1- α]isoquinolines from 2,3-aryl-*N*-acryloyl indoles and α -keto acids



图式 24 自由基串联环化反应与合成氨甲酰化的苯并咪唑-2,1- α 异喹啉-6(5*H*)-酮

Scheme 24 Synthesis of carbamoylated benzimidazo[2,1- α]isoquinolin-6(5*H*)-ones via radical cascade cyclization

喹啉-2,4-二酮是一类重要的含氮稠合杂环, 在制药和农药化学品中有着广泛的应用. 2021 年, 王祖利课题组^[37]报道了邻氰基-*N*-芳基丙炔酰胺与草氨酸的连续自由基反应合成氨甲酰基取代喹啉-2,4-二酮的方法, 以中等至良好的收率得到含有各种取代基的氨甲酰基喹啉-2,4-二酮 **25b** (Scheme 25).



图式 25 邻氰基-*N*-芳基丙烯酰胺与草氨酸的自由基环化反应合成氨甲酰基取代喹啉-2,4-二酮

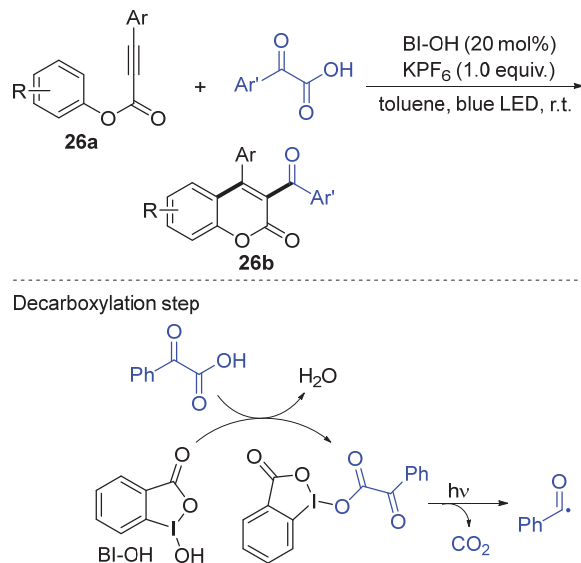
Scheme 25 Cyclization of *ortho*-cyanoarylacrylamides with oxamic acids to access carbamoyl quinoline-2,4-diones

3 可见光促进 α -酮酸的脱羧酰基化/环化反应

尽管 α -酮酸脱羧酰基化反应领域取得了一些成就,但目前的方法大都需要过量的氧化剂、昂贵的金属或较高的反应温度,开发一种温和、环境友好的途径来促使 α -酮酸的脱羧过程具有重要的研究价值. 近些年,光催化反应已经成为一种绿色而实用的合成技术. 尤其在可见光诱导的有机转化领域,由于其温和、环境友好和操作简单等内在特性,已成为最具吸引力的研究领域之一. 2014 年,雷爱文和蓝宇等^[38]在可见光照射下以 $[\text{Ru}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ 为光催化剂实现了 α -酮酸与伯胺的脱羧/氧化胺化反应,构建了酰胺键. 此后,可见光促进 α -酮酸的脱羧反应引起了广泛关注. 2021 年,於兵课题组^[39]发表的综述文章对 α -酮酸在无金属参与的有机光合成反应中的应用进行了总结,其中对 α -酮酸在脱羧/环化反应中应用的研究进展也进行了评述^[40]. 因此,不再赘述上述综述中提到的这些成果.

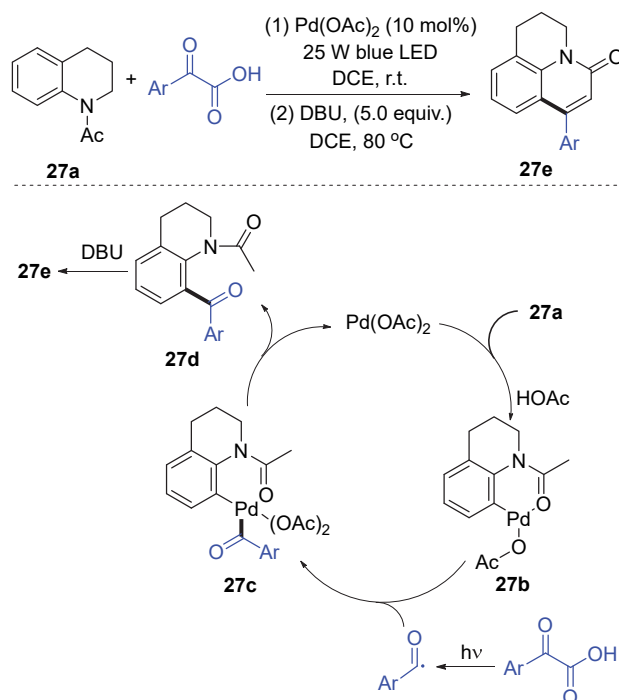
2016 年,王磊课题组^[41]开发了一种可见光引发、高价碘试剂催化的炔酸酯与 α -酮酸脱羧酰化芳基化反应合成 3-酰基香豆素衍生物(Scheme 26). 该反应是基于 BI-OH(1-羟基-1,2-苯碘氧醇-3(1*H*)-酮)催化的过程,不需要任何过渡金属光氧化剂,仅用蓝色 LED 照射,即可通过串联脱羧自由基加成/环化反应生成香豆素产物 **26b**. 酰基自由基加成环化机理与银盐催化、过硫酸盐氧化的 3-酰基香豆素合成反应类似^[44] (Scheme 5). 不同之处在于酰基自由基的产生是在 BI-OH 辅助、可见光促进下实现的.

2018 年,初文毅课题组^[42]利用可见光诱导的脱羧偶联/分子内环化反应,以 *N*-乙酰基四氢喹啉和 α -酮酸为原料,一锅两步法合成了 4-芳基-2-喹啉酮衍生物. 该策略采用可见光照射代替传统脱羧偶联中所必需的氧化剂,两种化学转化连续进行,不需要分离,操作简化,废弃物少,原子经济性高. 该策略成功地应用于合成乙型肝炎病毒(HBV)抑制剂. 根据控制实验,作者提出了可能的机理(Scheme 27): 首先,活性钯催化剂与底物 *N*-



图式 26 可见光促进高价碘催化丙炔苯酯与 α -酮酸的脱羧酰基化反应

Scheme 26 Visible light-induced decarboxylative acylarylation of phenyl propiolates with α -keto acids catalyzed by hypervalent iodine



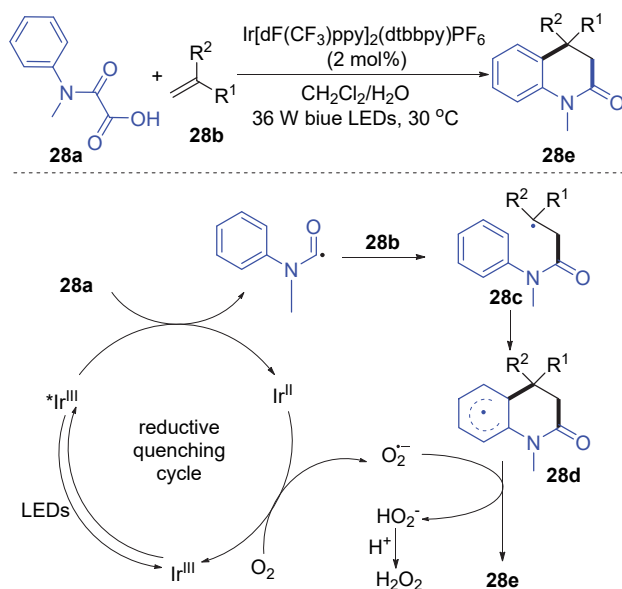
图式 27 可见光促进的脱羧偶联反应合成 4-芳基-2-喹啉酮

Scheme 27 Visible-light-induced decarboxylative coupling reactions for the synthesis of 4-aryl-2-quinolinones

乙酰基-1,2,3,4-四氢喹啉 **27a** 发生选择性 C—H 活化生成中间体 **27b**. 与此同时,芳基 α -酮酸在可见光照射下脱羧得到芳基酰基自由基,并与 **27b** 反应,经氧化加成得到中间体 **27c**. **27c** 经还原消除得到酰基化中间体 **27d**,并再生 Pd(II) 催化剂. **27d** 在 1,5-二氮杂二环[5.4.0]十一烯-5 (DBU) 存在下通过羟醛缩合转化为目标化合物 **27e**.

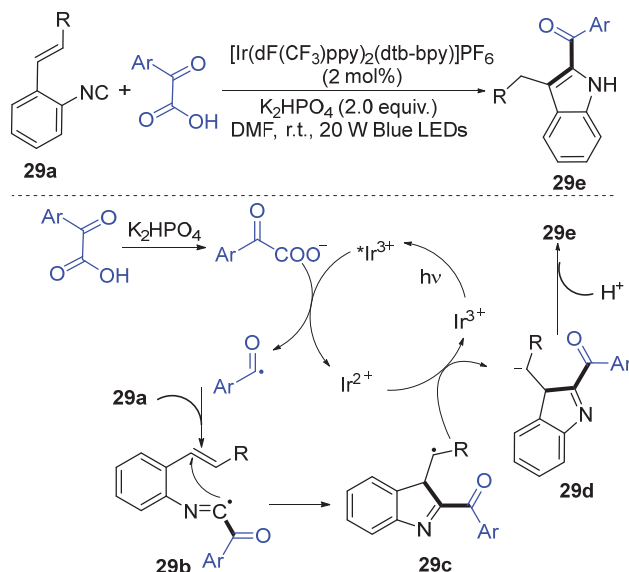
值得一提的是, 中间体 **27d** 可分离得到, 从而佐证了反应机理的合理性。

2018 年, 冯高峰等^[43]报道了可见光促进下, 由草氨酸生成氨甲酰基, 与缺电子烯烃加成, 再经过分子间自由基加成/环化和芳构化, 在温和的条件下合成 3,4-二氢喹啉-2(1*H*)-酮。该反应可与多种草氨酸和缺电子烯烃相兼容, 制备了含有多种取代基的 3,4-二氢喹啉-2(1*H*)-酮化合物。根据实验结果作者提出了可能的机理(Scheme 28): 首先, 在蓝光照射下 Ir^{III} 跃迁为激发态 $\text{Ir}^{\text{III}*}$, 接着与草氨酸 **28a** 发生还原猝灭得到 Ir^{II} 和氨甲酰自由基中间体。 Ir^{II} 被氧气氧化再生基态 Ir^{III} , 完成催化循环。氨甲酰自由基与烯烃 **28b** 经分子间自由基亲核加成、分子内自由基加成得到自由基中间体 **28d**。氧自由基阴离子从 **28d** 中攫取氢原子, 得到 HO_2^- 和产物 3,4-二氢喹啉-2(1*H*)-酮 **28e**。最后, HO_2^- 阴离子质子化生成副产物 H_2O_2 。



图式 28 光催化草氨酸脱羧合成 3,4-二氢喹啉-2(1*H*)-酮
Scheme 28 Photoredox-catalyzed decarboxylation of oxamic acids towards 3,4-dihydroquinolin-2-ones

2020 年, 张晓斐团队^[44]报道了可见光诱导 2-烯基芳基异氰化物与 α -酮酸的脱羧环化反应, 以中等到良好的产率合成了一系列的 2-酰基吲哚。该反应在以 Ir^{3+} 为光氧化还原催化剂, 经历了一系列的酰基自由基加成、环化过程, 无需外部氧化剂, 具有操作简单、条件温和、底物范围广等特点。作者提出了可能的机理(Scheme 29): 首先, 催化剂 Ir^{3+} 在可见光照射下跃迁至激发态 Ir^{3+*} , 并促进 α -酮酸盐脱羧得到芳甲酰自由基, 同时生成还原态的 Ir^{2+} 。接着, 芳甲酰自由基被 2-烯基芳基异氰 **29a** 捕获得到自由基中间体 **29b**。 **29b** 发生分子内 5-外环化生成自由基中间体 **29c**。随后 Ir^{2+} 还原 **29c** 生成阴



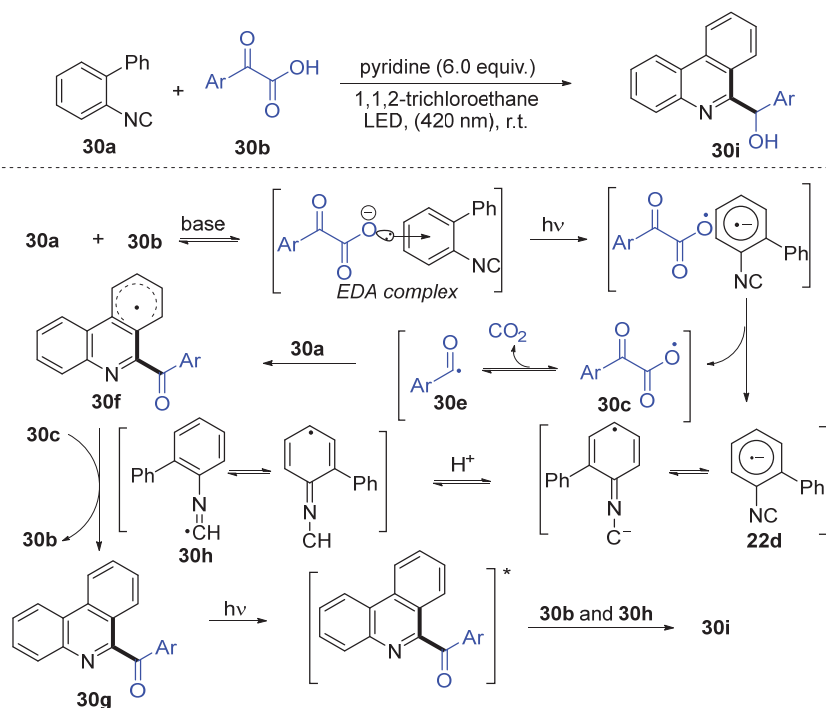
图式 29 可见光促进 2-烯基芳基异氰与 α -酮酸的脱羧环化反应合成 2-酰基吲哚

Scheme 29 Visible-light-induced decarboxylative cyclization of 2-alkenylaryl isocyanides with α -keto acids towards 2-acylindoles

离子中间体 **29d**, 同时形成 Ir^{3+} 物种以完成催化循环。最后, **29d** 经历质子化和异构化过程得到产物 2-酰基吲哚 **29e**。

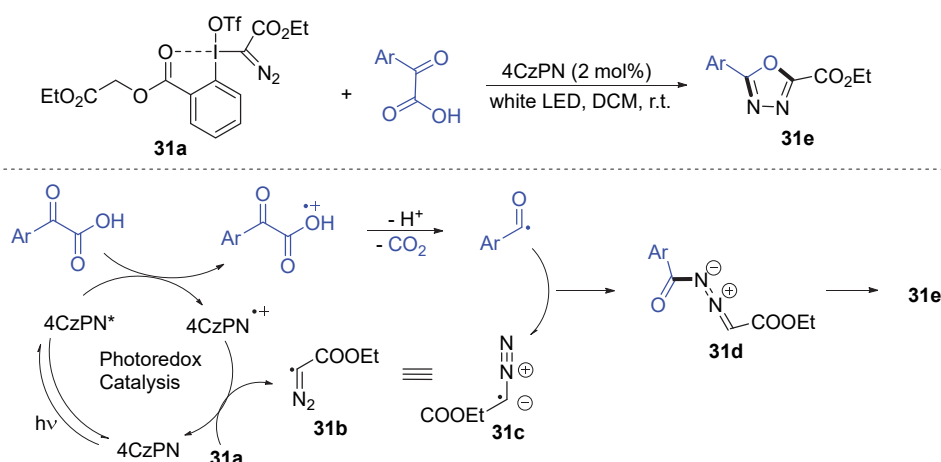
同年, 王磊课题组^[45]发展了可见光诱导 2-异氰联苯与 α -酮酸的脱羧环化/氢化反应, 得到(6-菲啉基)甲醇衍生物。该方法不需要任何外部光敏剂、氧化剂和还原剂, 是通过电子供体-受体(EDA)复合体驱动反应的, 为合成该类醇分子提供了一种温和、绿色的方法。在对控制实验研究的基础上, 作者提出了可能的反应机理(Scheme 30): 首先, 在吡啶存在下, 2-异氰联苯 **30a**(受体)与 α -酮酸 **30b**(供体)之间形成 EDA 络合物。在可见光照射下, 该 EDA 络合物通过从供体到受体的单电子转移产生自由基离子对。接下来, 自由基离子对分解产生羧酸自由基 **30c** 和自由基阴离子 **30d**。 **30c** 脱羧形成的酰基自由基 **30e** 与异腈 **30a** 发生连续的加成、分子内自由基环化形成自由基中间体 **30f**。随后, 羧基自由基 **30c** 从 **30f** 中攫取氢得到羧酸和 6-酰基菲吡啶 **30g**。与此同时, 自由基阴离子 **30d** 捕获氢离子并共振为储有氢自由基的亚胺基自由基 **30h**。最后, 激发态的 6-酰基菲吡啶 **30g** 被 **30b** 和 **30h** 还原得到产物菲啉甲醇 **30i**。

1,3,4-噁二唑是一类重要的含氮杂环, 同时也是许多具有生理活性分子和药物分子的组成骨架。2020 年李剑课题组^[46]发展了 α -酮酸和高价碘(III)试剂之间通过光氧化还原催化脱羧环化合成 2,5-二取代 1,3,4-噁二唑的方法(Scheme 31)。该反应涉及到两种不同自由基间的偶联, 同时构建 C—N 和 C—O 键。作者提出可能的机理: 首先, 在白光二极管照射下, 光敏剂 4CzPN [3,4,5,



图式 30 可见光促进电子供体-受体复合物参与的脱羧环化/氢化反应合成(6-菲啶基)甲醇

Scheme 30 Visible-light-induced decarboxylative cyclization/hydrogenation to access phenanthridin-6-yl(aryl)methanol via an electron donor-acceptor complex



图式 31 光催化高价碘试剂与 α -酮酸的脱羧环化反应合成 2,5-二取代 1,3,4-噁二唑

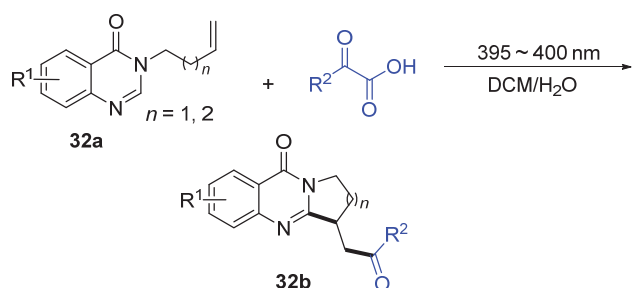
Scheme 31 Photoredox catalysis enables decarboxylative cyclization of hypervalent iodine(III) reagents and α -keto acids towards 2,5-disubstituted 1,3,4-oxadiazoles

6-(四(3,6-二叔丁基-9-吡啶基)对苯二腈)跃迁为激发态 4CzPN^{*}. 该激发态的 4CzPN^{*}经 α -酮酸的还原淬灭形成还原态的 4CzPN⁻及 α -酮酸阳离子自由基, 后者脱羧得到酰基自由基. 另一方面, 4CzPN⁻被高价碘(III)试剂 31a 氧化生成自由基中间体 31b. 酰基自由基与 31b 的共振结构重氮自由基 31c 发生自由基偶联生成中间体 31d, 最后环化得到 2,5-二取代 1,3,4-噁二唑 31e.

2021 年, 金灿课题组^[47]开发出一种新颖绿色的光

诱导合成喹唑啉酮衍生物的策略. 该方法使用含未活化烯烃的喹唑啉酮和 α -酮酸为原料, 通过自催化的能量转移过程实现光诱导条件下的脱羧级联自由基酰化/环化反应(Scheme 32). 反应不需要外加光敏剂、添加剂或者氧化剂, 并且可以在自然光照射下实现放大化的流动合成. 在这个反应中, 由于底物和产物都可以充当光敏剂, 吸收光子被激发促进 α -酮酸脱羧产生酰基自由基, 发生连续的自由基加成、环化反应得到酰基化的稠环喹唑啉

酮 32b.



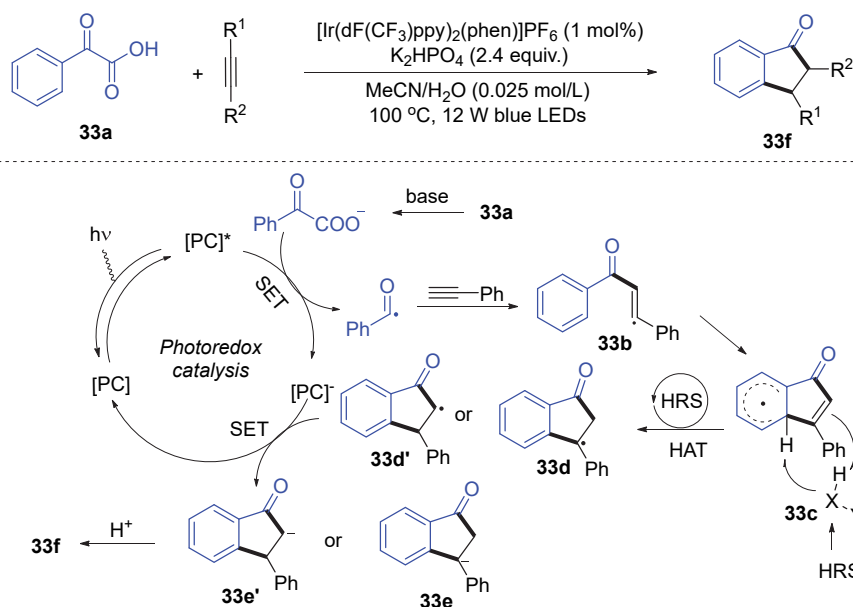
图式 32 光促进非活化烯烃与 α -酮酸的脱羧酰基化/环化反应
Scheme 32 Photo-induced decarboxylative acylation/cyclization of unactivated alkenes with α -keto acids

氢原子转移(HAT)过程常用于活化 C—H 键, 然后进行进一步的功能化. 其中, 分子内 1, n ($n=5$ 或 6)-HAT 最为常见. 相对于发展比较成熟的质子穿梭过程相比, 氢自由基穿梭(HRS)是一个有待开发的领域. 2021 年, 祝诗发课题组^[48]开发了一种氢自由基穿梭机(HRS)促进的脱羧环化, 实现茚满酮的光合成. 水的加入是该反应成功的关键, 它同时是 HRS 和氢源, 机理实验和密度泛函理论(DFT)计算都证明了这一点. 具体反应机理如下(Scheme 33): 首先, 可见光照射下光催化剂 PC 跃迁为激发态 PC*. 在 PC* 的氧化作用下, α -酮酸脱羧得到酰基自由基和还原态的 PC⁻. 苯乙炔与酰基自由基加成形成烯基自由基 33b, 并继续经历分子内环化生成自由基中间体 33c. 33c 经历关键的氢自由基转移步骤, 在 HRS 的辅助下生成中间体 33d 或 33d'. 自由基 33d 或 33d' 与 PC⁻ 发生单电子还原得到负离子中间体 33e 或 33e', 最后质子化得到产物茚满酮.

4 总结展望

介绍了 α -酮酸脱羧酰基化/环化反应的最新进展. 以 α -酮酸脱羧得到的酰基自由基为可靠酰基源, 避免使用有毒、不易操作的酰氯或 CO, 方便地在有机分子中引入羰基单元, 为各种有用的含羰基化合物的合成提供了一种操作简单且有效的方法. 在过渡金属银作用下、或者是无过渡金属参与、使用过量氧化剂以及可见光促进条件下, 通过 α -酮酸脱羧得到的相应酰基自由基参与环化反应, 得到酰基化的吡啶酮、喹啉酮、菲啶、香豆素、色酮、苯并噻吩、吡咯[1,2-*a*]吡啶等结构. 草氨酸也可以在金属催化、过量氧化剂或可见光促进等条件下脱羧产生氨甲酰自由基, 参与自由基加成/环化反应, 得到氨甲酰化的杂环结构.

然而, α -酮酸(或草氨酸)的脱羧过程通常需要过渡金属参与或者使用过量的氧化剂, 这些特点限制了其广泛应用. 这些反应形式比较单一: 大多数的酰基化/环化过程经历的都是脱羧产生的酰基自由基先与不饱和键加成, 接下来分子内加成、环化, 最终得到相应的环状结构. 通过对相对不活泼但普遍存在的 C(sp³)—H 活化而引发环化反应未见报道, 这是一个值得研究的领域. 此外, 虽然 α -酮酸脱羧酰基化/环化反应近十年来有了飞速发展, 但在天然产物全合成、药物合成领域未见应用. 因此, 化学工作者还需努力发展更为温和的反应条件, 拓展更多的反应类型, 特别是应用于天然产物全合成领域, 将 α -酮酸这一方便好用的酰基化试剂应用于更多领域.



图式 33 氢自由基穿梭机促进的光催化脱羧环化合成茚满酮

Scheme 33 Hydrogen radical-shuttle (HRS)-enabled photoredox synthesis of indanones via decarboxylative annulation

References

- [1] Kay, J.; Weitzman, P. D. *J. Biochemical Society Symposium*, Vol. 54, the Biochemical Society, London, **1987**.
- [2] Fontana, F.; Minisci, F.; Barbosa, M. C. N.; Vismara, E. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2866.
- [3] (a) Rudolph, L. J. F.; Opper, C.; Rodriguez, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 3043.
(b) Gooßen, L. J.; Zimmermann, B.; Knauber, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 7103.
- [4] (a) Coppa, F.; Fontana, F.; Lazzarini, E.; Minisci, F. *Heterocycles* **1993**, *36*, 2687.
(b) Minisci, F.; Fontana, F.; Coppa, F.; Yan, Y. M. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5430.
(c) Li, M.; Wang, C.; Fang, P.; Ge, H. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6587.
(d) Wang, H.; Guo, L. N.; Wang, S.; Duan, X.-H. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 3054.
- [5] For reviews, see:
(a) Li, Z.-L.; Fang, G.-C.; Gu, Q.-S.; Liu, X.-Y. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 32.
(b) Li, Y.; Wu, D.; Cheng, H.; Yin, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 7990.
(c) Qi, X.; Diao, T. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 8542.
(d) Jiang, H.; Studer, A. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 1790.
(e) Yu, J.-T.; Pan, C. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 2220.
(f) Liu, H.; Yu, J.-T.; Pan, C. *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 6707.
(g) Wang, W.; Zhang, M.; Yang, W.; Yang, X. *Chin. J. Org. Chem.* **2022**, *42*, 75 (in Chinese).
(王弯弯, 张明明, 杨文超, 杨小虎, 有机化学, **2022**, *42*, 75.)
- [6] Guo, L.-N.; Wang, H.; Duan, X.-H. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 7380.
- [7] Penteado, F.; Lopes, E. F.; Alves, D.; Perin, G.; Jacob, R. G. Lenardão, E. *J. Chem. Rev.* **2019**, *119*, 7113.
- [8] Miao, J.; Ge, H. *Synlett* **2014**, *25*, 911.
- [9] For reviews, see:
(a) Wolfe, J. P. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 571.
(b) Wolfe, J. P. *Synlett* **2008**, 2913.
(c) Schultz, D. M.; Wolfe, J. P. *Synthesis* **2012**, 351.
(d) Wolfe, J. P. *Top. Heterocycl. Chem.* **2013**, *32*, 1.
- [10] Wang, H.; Guo, L.-N.; Duan, X.-H. *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 2222.
- [11] Yang, H.; Guo, L.-N. and Guo, X.-H. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 52986.
- [12] Mai, W.-P.; Sun, G.-C.; Wang, J.-T.; Song, G.; Mao, P.; Yang, L.-R.; Yuan, J.-W.; Xiao, Y.-M.; Qu, L.-B. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 8094.
- [13] Liu, J.; Fan, C.; Yin, H.; Qin, C.; Zhang, G.; Zhang, X.; Yia, H.; Lei, A. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2145.
- [14] Yan, K.; Yang, D.; Wei, W.; Wang, F.; Shuai, Y.; Li, Q.; Wang, H. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 1550.
- [15] Liu, T.; Ding, Q.; Zong, Q.; Qiu, G. *Org. Chem. Front.* **2015**, *2*, 670.
- [16] Wang, S.-S.; Fu, H.; Shen, Y.; Sun, M.; Li, Y.-M. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 2920.
- [17] Yang, W.-C.; Dai, P.; Luo, K.; Ji, Y.-G.; Wu, L. *Adv. Synth. Catal.* **2017**, *359*, 2390.
- [18] Zhu, W.; Hu, Y.-Q.; Hong, X.-Y.; Li, G.-X.; Huang, X.-B.; Gao, W.-X.; Liu, M.-C.; Xia, Y.; Zhou, Y.-B.; Wu, H.-Y. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 14148.
- [19] Mkrtchyan, S.; Iaroshenko, V. O. *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 6867.
- [20] Shang, J.-Q.; Wang, X.-X.; Xin, Y.; Li, Y.; Zhou, B.; Li, Y.-M. *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 9447.
- [21] Chen, G.; Li, C.; Peng, J.; Yuan, Z.; Liu, P.; Liu, X. *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 8527.
- [22] Jin, C.; He, J.-Y.; Bai, Q.-F.; Feng, G. *Synlett* **2020**, *31*, 1517.
- [23] Reddy, C. R.; Kolgave, D. H.; Subbarao, M.; Aila, M.; Prajapati, S. K. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 5342.
- [24] Reddy, C. R.; Kajare, R. C.; Punna, N. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 3445.
- [25] Zhang, Z.; Jia, C.; Kong, X.; Hussain, M.; Liu, Z.; Liang, W.; Jiang, L.; Jiang, H.; Ma, J. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2020**, *8*, 16463.
- [26] Gao, Q.; Jing, Q.; Chen, Y.; Sun, J.; Zhou, M. *Chin. J. Org. Chem.* **2022**, *42*, 257 (in Chinese).
(高启升, 荆祺, 陈阳, 孙京, 周明东, 有机化学, **2022**, *42*, 257.)
- [27] Zhang, J.; Wu, M.; Ju, H.; Yang, H.; Qian, B.; Ding, K.; Wu, J.; Xie, M. *Org. Chem. Front.* **2022**, *9*, 32.
- [28] (a) Rubin, M.; Rubina, M.; Gevorgyan, V. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3117.
(b) Shao, L.-X.; Shi, M. *Curr. Org. Chem.* **2007**, *11*, 1135.
(c) Shi, M.; Shao, L.-X.; Lu, J.-M.; Wei, Y.; Mizuno, K.; Maeda, H. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 5883.
(d) Shi, M.; Lu, J.-M.; Wei, Y.; Shao, L.-X. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 641.
(e) Brandi, A.; Cicchi, S.; Cordero, F. M.; Goti, A. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 7317.
(f) Zhang, D.-H.; Tang, X.-Y.; Shi, M. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 913.
- [29] Liu, Y.; Chen, Z.; Wang, Q.-L.; Zhou, C.-S.; Xiong, B.-Q.; Yang, C.-A.; Tang, K.-W. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 9984.
- [30] Jing, K.; Cui, P.-C.; Wang, G.-W. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 12551.
- [31] (a) Mandal, S.; Bera, T.; Dubey, G.; Saha, J.; Laha, J. K. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 5085.
(b) Wang, H.; Guo, L.-N.; Wang, S.; Duan, X.-H. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 3054.
(c) Laha, J. K.; Patel, K. V. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 10245.
(d) Laha, J. K.; Hunjan, M. K.; Hegde, S.; Gupta, A. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 1442.
- [32] Yuan, M.; Chen, L.; Wang, J.; Chen, S.; Wang, K.; Xue, Y.; Yao, G.; Luo, Z.; Zhang, Y. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 346.
- [33] Laha, J. K.; Patel, K. V.; Dubey, G.; Jethava, K. P. *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 2199.
- [34] Nair, A. M.; Shinde, A. H.; Kumar, S.; Volla, C. M. R. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 12367.
- [35] Hu, X.-Y.; Xu, H.-F.; Chen, Q. Pan, Y.-L.; Chen, J.-Z. *Org. Biomol. Chem.* **2021**, *19*, 10376.
- [36] Liu, Q.; Wang, L.; Liu, J.; Ruana, S.; Li, P. *Org. Biomol. Chem.* **2021**, *19*, 3489.
- [37] Han, Q.-Q.; Sun, Y.-Y.; Yang, S.-H.; Song, J.-C.; Wang, Z.-L. *Chin. Chem. Lett.* **2021**, *32*, 3632.
- [38] Liu, J.; Liu, Q.; Yi, H.; Qin, C.; Bai, R.; Qi, X.; Lan, Y.; Lei, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 502.
- [39] Xie, Q.; Jiang, M.; Chen, X.; Lv, Q.; Yu, B. *Chin. J. Org. Chem.* **2021**, *41*, 4575 (in Chinese).
(谢坤宸, 江铭轩, 陈晓岚, 吕琪妍, 於兵, 有机化学, **2021**, *41*, 4575.)
- [40] (a) Monga, A.; Bagchi, S.; Soni, R. K.; Sharma, A. *Adv. Synth. Catal.* **2020**, *362*, 2232.
(b) Su, Y.; Zhang, R.; Xue, W.; Liu, X.; Zhao, Y.; Wang, K.-H.; Huang, D.; Huo, C.; Hu, Y. *Org. Biomol. Chem.* **2020**, *18*, 1940.
(c) Zhu, H.-L.; Zeng, F.-L.; Chen, X.-L.; Sun, K.; Li, H.-C.; Yuan, X.-Y.; Qu, L.-B.; Yu, B. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 2976.
(d) Ji, W. Q.; Tan, H.; Wang, M.; Li, P. H.; Wang, L. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 1462.
- [41] Yang, S.; Tan, H.; Ji, W.; Zhang, X.; Li, P.; Wang, L. *Adv. Synth. Catal.* **2017**, *359*, 443.
- [42] Wang, C.; Qiao, J.; Liu, X.; Song, H.; Sun, Z.; Chu, W. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 1422.
- [43] Bai, Q.-F.; Jin, C.; He, J.-Y.; Feng, G. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 2172.
- [44] Zhang, X.; Zhu, P.; Zhang, R.; Li, X.; Yao, T. *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 9503.
- [45] Shi, W.; Ma, F.; Li, P.; Wang, L.; Miao, T. *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 13808.
- [46] Li, J.; Lu, X.-C.; Xu, Y.; Wen, J.-X.; Hou, G.-Q.; Liu, Li. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 9621.
- [47] Sun, B.; Shi, R.; Zhang, K.; Tang, X.; Shi, X.; Xu, J.; Yang, J.; Jin, C. *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 6050.
- [48] Yang, B.; Li, S.-J.; Wang, Y.; Lan, Y.; Zhu, S. *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 5257.

(Lu, Y.)