

电化学合成 C-磺酰基化合物的研究进展

魏琬絮^a 詹磊^a 高雷^a 黄国保^{*,b} 马献力^{*,a}^(^a 桂林医学院 广西桂林 541199)^(^b 玉林师范学院 广西农产资源化学与生物技术重点实验室 广西玉林 537000)

摘要 磺酰基化合物是一类重要的有机硫化合物,在医药、农药和功能材料等领域中均具有广泛的应用,因此,有效的磺酰基化合物的合成策略已成为化学工作者们广泛研究的热点。有机电化学合成是一种绿色、温和、高效的合成策略,其在磺酰基化合物的合成中显示出了巨大的潜力。本综述介绍了近年来利用电化学手段合成 C-磺酰基化合物的反应。按照电化学合成 C(sp)-磺酰基化合物、C(sp²)-磺酰基化合物以及 C(sp³)-磺酰基化合物的反应进行了分类归纳讨论,并对相应的反应机理进行了阐述,为今后此类反应在有机合成中的应用提供参考。

关键词 有机电化学;磺酰基化合物;磺酰化

Research Progress of Electrochemical Synthesis of C-Sulfonyl Compounds

Wei, Wanjie^a Zhan, Lei^a Gao, Lei^a Huang, Guobao^{*,b} Ma, Xianli^{*,a}^(^a Guilin Medical University, Guilin, Guangxi 541199)^(^b Guangxi Key Laboratory of Agricultural Resources Chemistry and Biotechnology, Yulin Normal University, Yulin, Guangxi 537000)

Abstract Sulfonyl compounds are important organic sulfur compounds, which are widely used in the fields of medicine, pesticides, functional materials and so on. Therefore, efficient strategies for the synthesis of sulfonyl compounds have become the focus of extensive research. Organic electrochemical synthesis is a green, mild and efficient synthesis strategy, which shows great potential in the synthesis of sulfonyl compounds. The reactions of electrochemical synthesis of C-sulfonyl compounds in recent years are introduced. The reactions of electrochemical synthesis of C(sp)-sulfonyl compounds, C(sp²)-sulfonyl compounds and C(sp³)-sulfonyl compounds are classified, summarized and discussed, and the corresponding reaction mechanism is described, so as to provide reference for the application of such reactions in organic synthesis in the future.

Keywords organic electrochemistry; sulfonyl compounds; sulfonylation

磺酰基化合物具有优越的生物活性和独特的理化性质,其在医学^[1]、农业^[2]和材料科学^[3]领域中均有广泛的应用。特别是含 C-磺酰基键的化合物,广泛存在于药物和天然产物中,具有抗菌、抗炎、抗病毒、抗癌等诸多活性(图 1),因此将磺酰基引入到小分子中是药物分子结构改造的重要策略之一^[4]。此外,磺酰基化合物还

可作为有机合成中的通用中间体,用于经典的有机转化中^[5]。因此,如何高效合成磺酰基化合物一直备受化学家们的关注。

传统的构建 C-磺酰基键的方法,往往需要预先安装离去基团,使用强酸或氧化剂甚至高温的反应条件等,因此往往会遇到区域选择性或官能团相容性差等问

* Corresponding authors. E-mail: mxl78@glmc.edu.cn; lzjx0915@163.com

Received May 13, 2022; revised July 14, 2022; published online August 25, 2022.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21961042), the Natural Science Foundation of Guangxi Province (No. 2021GXNSFBA075056), the Basic Ability Improvement Project of Young and Middle-aged Teachers in Guangxi Colleges (Nos. 2021KY0587, 2022KY0572, 2021KY0499), the Research Project of Yulin Normal University (No. G2021ZK16) and the Open Project of Guangxi Key Laboratory of Agricultural Resources Chemistry and Biotechnology (No. 2021KF01).

国家自然科学基金(No. 21961042)、广西自然科学基金(No. 2021GXNSFBA075056)、广西高校中青年骨干教师基础能力提升项目(Nos. 2021KY0587, 2022KY0572, 2021KY0499)、玉林师范学院科研项目(No. G2021ZK16)以及广西农产资源化学与生物技术重点实验室开放课题(No. 2021KF01)资助项目。

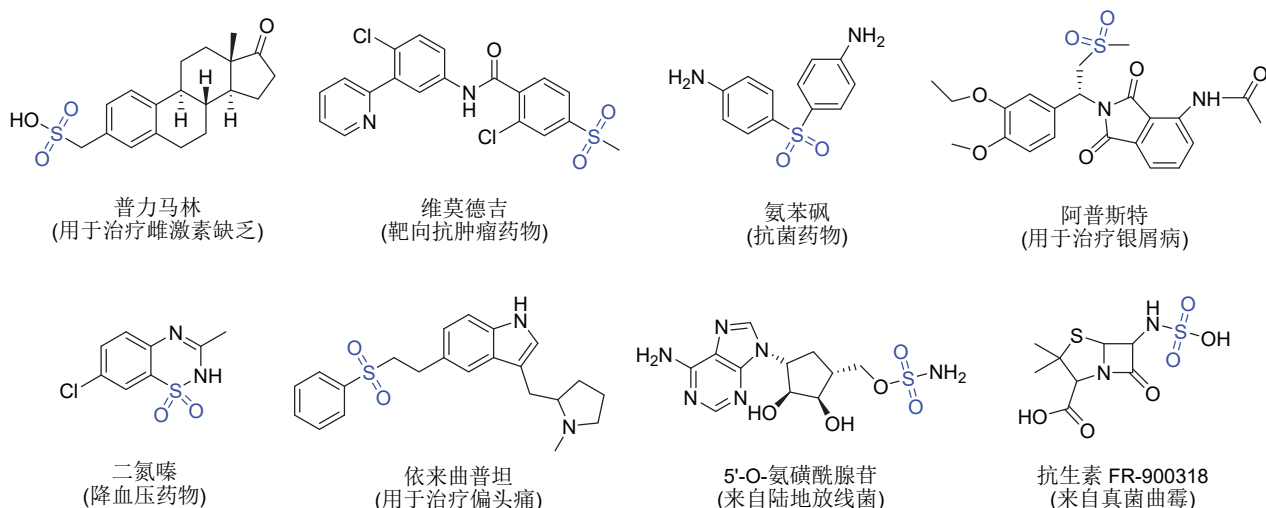


图1 具有代表性的含磺酰基的药物和天然产物

Figure 1 Representative sulfonyl-containing drugs and natural products

题. 有机电合成作为一种环境友好的方法, 其利用电子代替氧化还原剂, 具有反应条件温和、控制简单、能耗低、官能团耐受性高等优点, 而且还可以通过选择合适的电极和电解质来控制反应的选择性, 实现传统方法难以实现的一些反应^[6]. 因此, 通过电化学合成 C-磺酰基化合物是一种非常具有吸引力的策略, 目前取得了重大进展. 结合近年来国内外课题组在电化学条件下合成 C-磺酰基化合物的报道, 本文分别从电化学合成 C(sp)-磺酰基化合物、电化学合成 C(sp²)-磺酰基化合物以及电化学合成 C(sp³)-磺酰基化合物三部分内容进行了归纳讨论, 并对相应的反应机理进行了描述, 期望对未来进一步发展 C-磺酰基键的构建方法起到一定的促进作用.

1 电化学氧化磺酰化构建 C(sp)-磺酰基化合物

炔酮是一类重要的有机砜化合物, 不但具有较好的药理活性, 而且也是许多天然产物合成过程中的重要中间体, 其可以通过加成^[7]、环加成^[8]和偶联^[9]等方法合成其它有价值的化合物. C—S 键偶联反应已成为合成炔酮化合物的可靠方法. 例如, 卤代烷烃或炔基羧酸与亚磺酸钠或磺酰肼通过过渡金属催化剂和过量氧化剂协同作用可获得炔基砜化合物. 然而, 缺电子的芳基乙炔很难与芳基亚磺酸盐起作用. 有机电合成作为一种环境友好的方法, 可用于介导交叉偶联反应来构建 C—S 键.

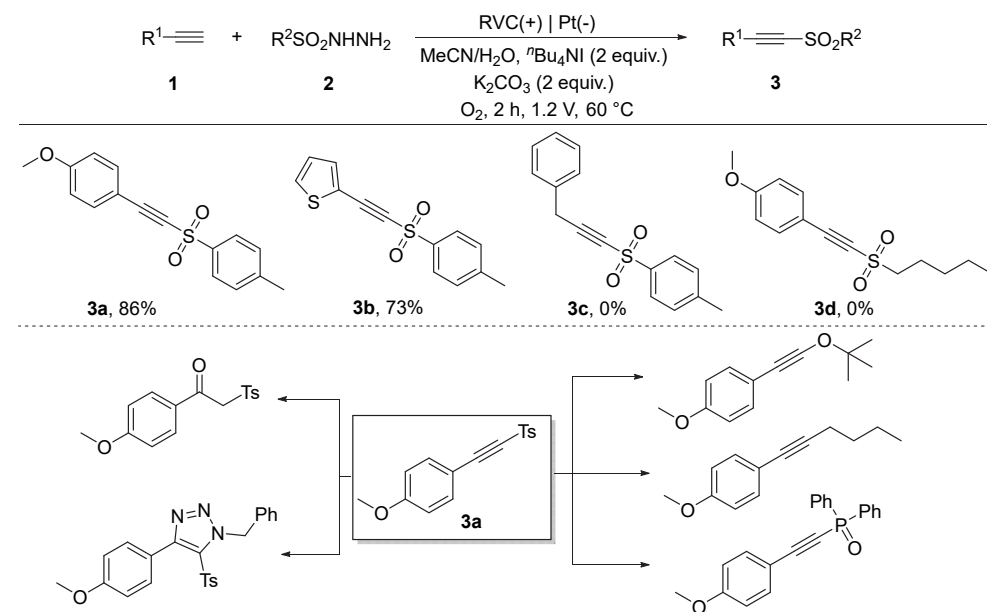
2020 年, 潘英明课题组^[10]在电化学条件下实现了炔烃 **1** 与磺酰肼 **2** 的偶联. 该反应在电化学的条件下以四丁基碘化铵作为电解质和氧化还原介质, 碳酸钾为碱, 在单室电解池、60 °C、氧气氛围下以 1.2 V 的恒定电压进行电解, 合成了一系列具有较好抗肿瘤活性的炔砜化合物 **3**. 但遗憾的是, 烷基炔或烷基磺酰肼作为底

物, 在该反应条件下均没有得到相应的目标产物. 该课题组还对炔基砜化合物 **3a** 进行了一系列的有机转化, 进一步证明了炔基砜是一种有用的合成中间体, 可以转化为多种有价值的化合物(Scheme 1).

该课题组通过电子顺磁共振(EPR)实验、控制实验和循环伏安法实验提出以下两种可能的反应机理: 在路径 A 中, 碘离子在阳极氧化成碘自由基, 然后碘自由基将磺酰肼连续氧化成磺酰基自由基. 随后, 磺酰基自由基和碘自由基与末端炔烃反应生成中间体 **4**, 并迅速转化为中间体 **5**, 最后, 在碱作用下生成产物 **3**. 在路径 B 中, 末端炔烃在碱作用下形成炔负离子, 然后被碘自由基氧化为炔自由基, 再与碘自由基偶联生成炔碘. 随后, 磺酰基自由基与炔碘反应生成自由基中间体 **6**, 最后消除一分子碘自由基得到产物 **3**. 在阴极, 质子发生还原释放 H₂, 完成电化学循环(Scheme 2).

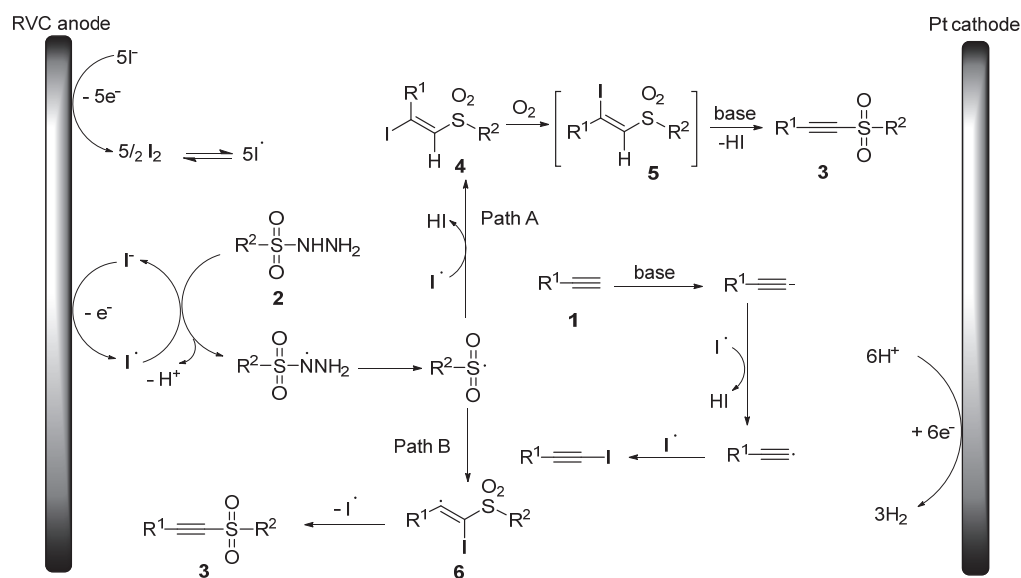
同年, 黄申林课题组^[11]报道了一种在电化学条件下亚磺酸钠 **8** 和末端炔 **7** 反应合成炔砜 **9** 的方法. 该反应使用铂片作为电极, 在未分隔电解池中, 以芳基亚磺酸钠或烷基亚磺酸钠作为磺酰化试剂, 以碘化钾作为电解质, 乙腈和水作为混合溶剂, 在 10 mA 的恒定电流下反应 7 h 即可得到目标产物 **9**. 该反应底物适用范围广, 并具有较好的官能团耐受性, 当炔烃和亚磺酸钠的苯环上含有供电子基或吸电子基时, 反应均可以顺利进行, 但遗憾的是, 烷基亚磺酸钠的产物产率较低(Scheme 3).

该反应可能的机理是: 首先, 碘负离子在阳极氧化为碘单质, 然后与亚磺酸钠反应生成磺酰碘, 磺酰碘进一步发生均裂产生磺酰基自由基. 然后, 磺酰基自由基与炔烃反应生成的乙烯基自由基在阳极氧化, 生成乙烯基阳离子中间体 **10**, 最终在碱的作用下中间体 **10** 或 **11**



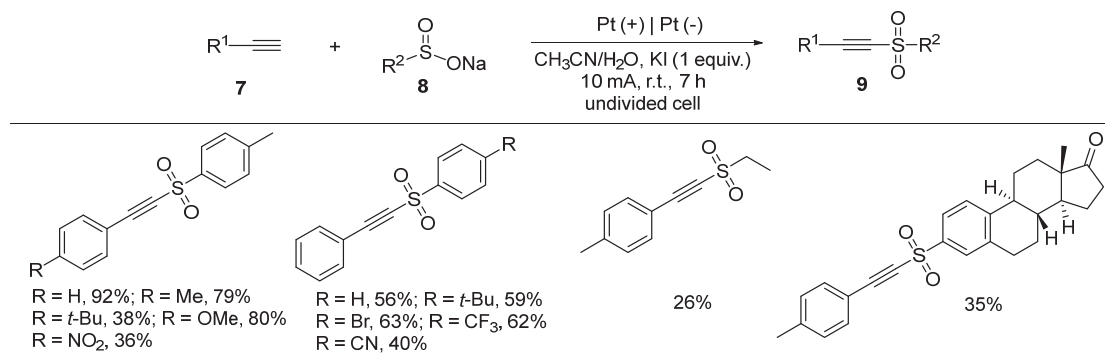
图式 1 电化学介导末端炔烃与磺酰肼的反应

Scheme 1 Electrochemically mediated reaction of terminal alkynes with sulfonylhydrazine



图式 2 电化学介导末端炔烃与磺酰肼反应的机理

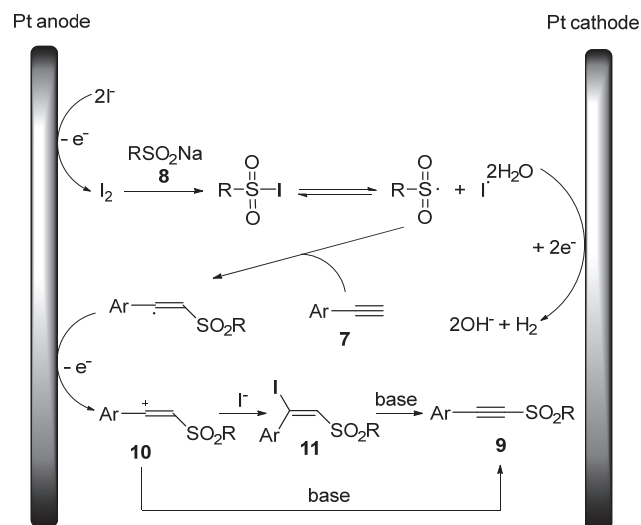
Scheme 2 Mechanism of electrochemically mediated reaction of terminal alkynes with sulfonylhydrazine



图式 3 电化学介导亚磺酸钠和末端炔的反应

Scheme 3 Electrochemically mediated reaction of sodium sulfite with terminal alkynes

生成目标产物 **9**。同时, H_2O 在阴极还原为氢气和氢氧根离子(Scheme 4)。



图式 4 电化学介导亚硫酸钠和末端炔的反应机理

Scheme 4 Mechanism of electrochemically mediated reaction of sodium sulfite with terminal alkynes

同年, 陈军民课题组^[12]报道了一种电化学介导苯乙炔羧酸 **11** 与芳基亚硫酸钠 **13** 磺酰化合成炔磺 **14** 的

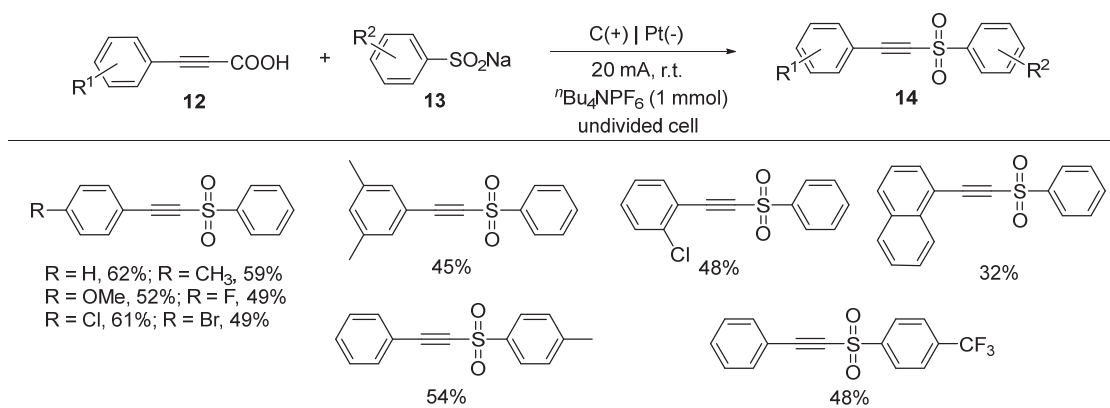
策略. 该反应以石墨为阳极, 铂为阴极, 四丁基六氟磷酸铵为电解质, 在 20 mA 恒定电流下电解以中等的产率得到了 16 个芳炔磺化合物, 相对上一个课题组的方法, 该方法使用的电流强度相对较大, 而且获得的目标产物数量相对较少(Scheme 5)。

2 电化学氧化磺酰化构建 $\text{C}(\text{sp}^2)$ -磺酰基化合物

在电化学条件下, 磺酰基自由基或负离子与(杂)芳炔或烯烃反应是构建 $\text{C}(\text{sp}^2)$ -磺酰基的一种有效手段。

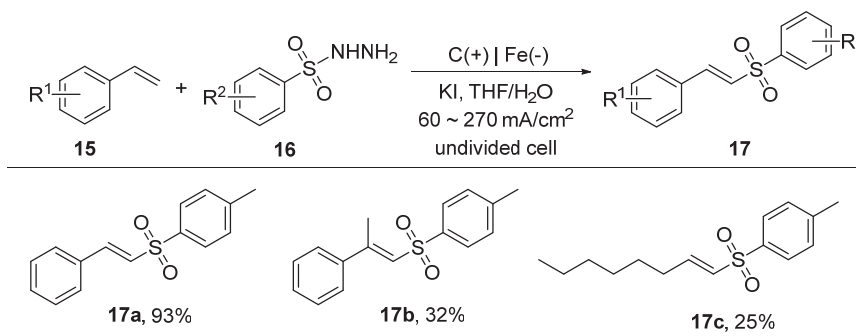
2.1 磺酰肼作为磺酰化试剂构建 $\text{C}(\text{sp}^2)$ -磺酰基化合物

磺酰肼是一种容易获得、化学性质稳定且与水相容性好的磺酰化试剂. 2017 年 Nikishin 课题组^[13]报道了一种电化学介导烯烃 **15** 和磺酰肼 **16** 反应合成乙烯基磺 **17** 的方法. 该反应以石墨作阳极, 铁作阴极, 碘化钾为电解质, 水和四氢呋喃为混合溶剂, 在 60~270 mA/cm^2 的高电流密度下进行反应. 反应底物适用范围广, 可用于合成一系列苯乙烯衍生物 **17**. 当底物为 α -甲基苯乙烯或 1-辛烯时, 反应也可以顺利进行, 并获得相应的 α -取代苯乙烯 **17b** 和烷基烯烃化合物 **17c** (Scheme 6)。



图式 5 电化学介导苯乙炔羧酸与芳基亚硫酸钠的反应

Scheme 5 Electrochemically mediated reaction of phenylacetylene carboxylic acid with sodium arylsulfite



图式 6 电化学介导烯烃与磺酰肼的偶联反应

Scheme 6 Electrochemically mediated coupling reaction of olefins with sulfonylhydrazine

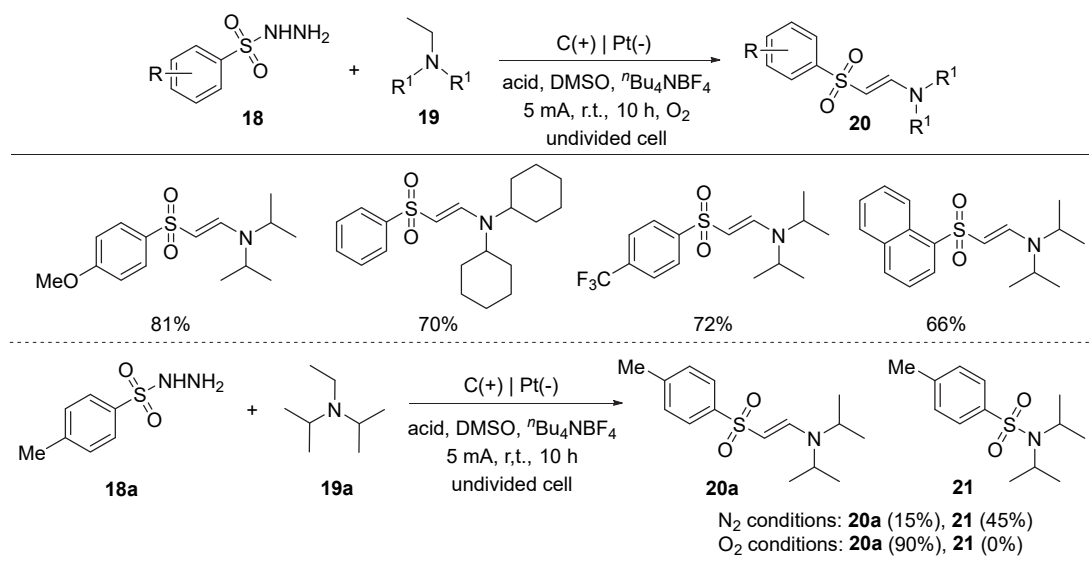
2019 年, Lee 课题组^[14]报道了一种在电化学条件下芳基磺酰肼 **18** 与叔胺 **19** 偶联合成 β -氨基乙烯基砜 **20** 的方法. 该反应以石墨作为阳极, 铂片作为阴极, 四丁基四氟硼酸铵作为电解质, 二甲亚砜作为溶剂, 在氧气氛围下以 5 mA 的恒电流进行电解, 可获得一系列 β -氨基乙烯基砜化合物. 若在氮气氛围下反应, 主要生成芳基磺酰胺 **21**, 该反应使用的电流较小, 反应条件比较温和, 底物适用范围广(Scheme 7).

2020 年, 胥波课题组^[15]报道了一种在不使用金属催化剂的情况下, 炔烃 **22** 与磺酰肼 **23** 以及二苯基二硒醚 **24** 的三组分电化学氧化反应合成 β -(硒代)乙烯基砜 **25** 的方法. 该反应在氮气氛围、12 mA 的恒定电流下进行, 具有良好的官能团耐受性, 烷基炔烃和烷基磺酰肼均能以良好的产率生成相应的产物(Scheme 8).

该课题组提出了以下可能的机理: 磺酰肼在阳极氧化并释放一分子氮气转化为磺酰基自由基, 然后磺酰基自由基与炔烃发生加成反应生成 β -磺酰基乙烯基自由基. 随后 β -磺酰基乙烯基自由基可能经历两种途径: 在

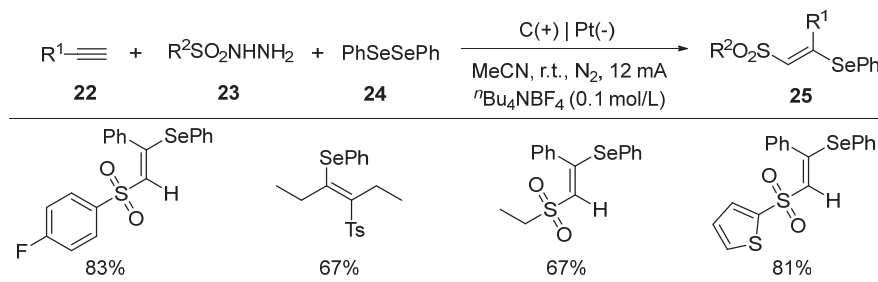
途径 a 中, β -磺酰基乙烯基自由基与二苯基二硒醚反应生成最终产物 **25**. 在途径 b 中, 二苯基二硒醚先在阳极氧化为自由基阳离子中间体, 然后进一步生成苯基硒自由基和苯基硒阳离子, 苯基硒自由基与 β -磺酰基乙烯基自由基偶联生成产物 **25**. 同时, 苯基硒阳离子在阴极还原为二苯基二硒醚, 进行下一个循环(Scheme 9). 同时, 该课题组^[15]将炔烃换成烯烃与磺酰肼反应, 通过改变电解条件, 以网状玻璃态碳(RVC)作阳极, 铂作阴极, 四丁基四氟硼酸铵为电解质, 在空气下以 6 mA 的低电流电解可获得一系列的 β -酮砜衍生物 **28** (Scheme 10).

该课题组通过循环伏安法和控制实验提出了以下的反应机理: 首先, 磺酰肼在阳极氧化并释放一分子氮气转化为磺酰基自由基. 然后, 磺酰基自由基与烯烃反应生成自由基 **29**. 自由基 **29** 在氧气氛围下生成过氧自由基 **30**, 最后过氧自由基 **30** 再进一步转化为目标产物 **28** (Scheme 11).



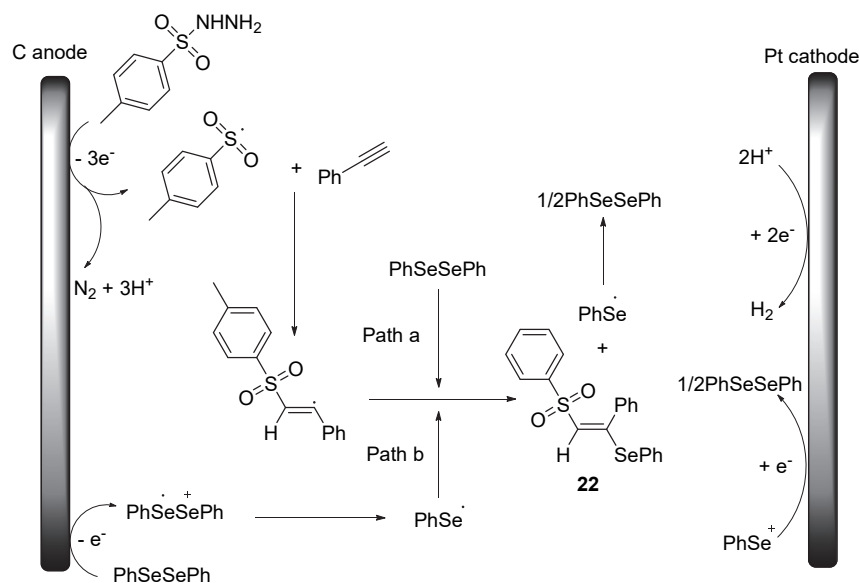
图式 7 电化学介导芳基磺酰肼与叔胺的反应

Scheme 7 Electrochemically mediated reaction of arylsulfonylhydrazine with tertiary amine



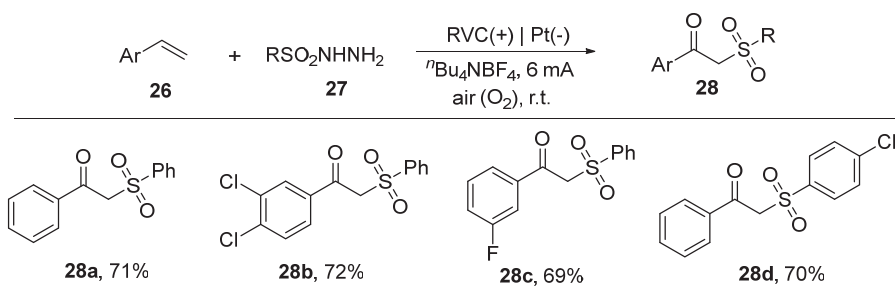
图式 8 电化学介导炔烃的硒化/磺酰化反应

Scheme 8 Electrochemically mediated selenidation/sulfonation of alkynes



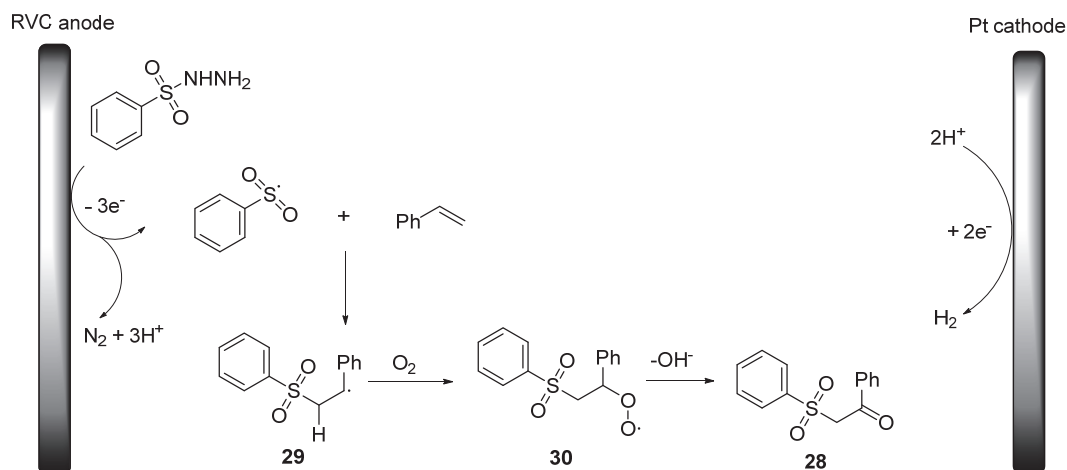
图式 9 电化学介导炔烃的硒化磺酰化反应机理

Scheme 9 Mechanism of electrochemically mediated selenidation/sulfonation of alkynes



图式 10 电化学介导的烯烃与磺酰肼反应

Scheme 10 Electrochemically mediated reaction of olefins with sulfonylhydrazine



图式 11 电化学介导的烯烃与磺酰肼反应的机理

Scheme 11 Mechanism of electrochemically mediated reaction of olefins with sulfonylhydrazine

炔烃碘磺酰化是合成 β -碘乙烯基磺化合物的有效策略。2021 年, 王振卫课题组^[16]报道了一种在电化学条

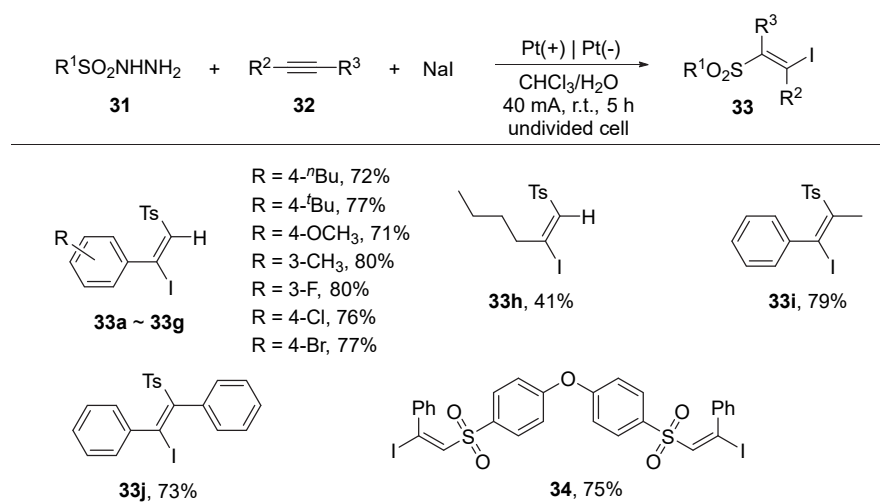
件下炔烃双官能化的反应。该反应在未分隔电解池中, 以铂作为电极, 碘化物为碘源, 磺酰肼为磺酰化试剂,

在 40 mA 的较高的恒电流下对炔烃进行碘磺酰化, 生成一系列 β -碘乙基磺化合物 **33**. 该课题组对反应底物范围进行探索发现, 芳环端炔上带有给电子基团(正丁基、叔丁基、甲氧基或甲基)或吸电子基团(氟、氯或溴)均能在该反应条件下以 71%~88% 的收率得到目标化合物, 脂肪族端炔以 41% 的产率可以得到相应的产物 (**33a**~**33g**). 值得注意的是, 位阻较大的内炔以及双取代芳基磺酰肼也能以良好的产率分别获得 β -碘乙基磺化合物(**33i**~**33j**)和双偶联产物 **34** (Scheme 12).

该课题组提出了以下可能的反应机理: 碘离子在阳极氧化成碘自由基, 然后碘自由基将磺酰肼连续氧化生成磺酰基自由基, 并生成 HI 分子和氮气. 与此同时, HI 进一步氧化生成碘自由基并释放出质子. 接下来, 磺酰基自由基和炔烃发生自由基偶联反应生成烯炔自由基中间体. 随后, 该烯炔自由基中间体被碘自由基捕获并

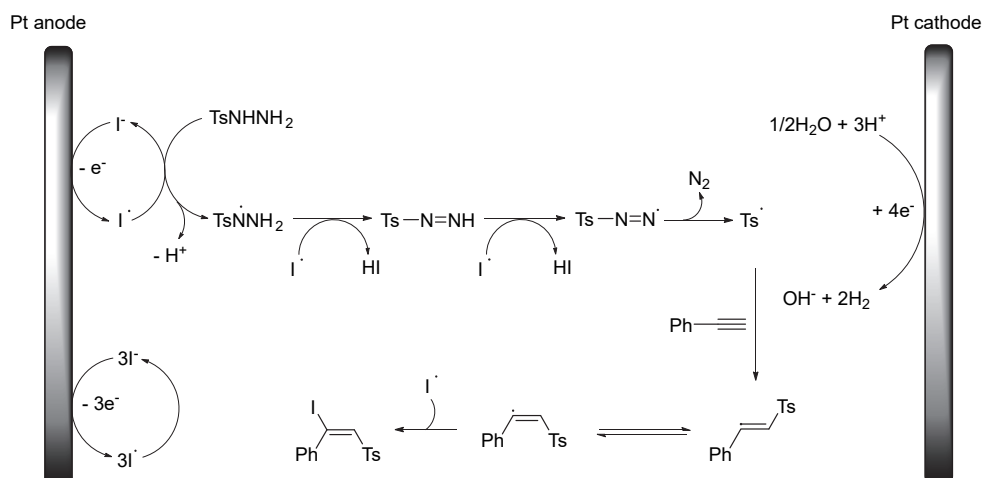
生成目标产物. 在阴极, 质子被还原为氢气以完成电化学循环(Scheme 13).

通过使用恒定电流代替外源氧化剂, 可合成一系列重要的二芳基磺, 并有效避免磺酰基的消除或过度还原等问题. 2018 年, 雷爱文课题组^[17]报道了一种在电化学条件下芳烃/杂芳烃的氧化磺酰化反应. 该反应以石墨作为阳极, 镍作为阴极, 磺酰肼作为磺源, 碳酸钾作为碱, 乙腈和水作为混合溶剂, 在不分隔电解池中以 12 mA 的恒电流电解, 获得了多种磺酰化的苯并呋喃化合物 **37**. 该方法底物适用范围广泛, 除苯并呋喃外, 其它富电子杂芳烃/芳烃, 也可以良好的产率获得相应的磺酰化产物. 例如当以 1,3,5-三甲氧基苯和咪唑并吡啶衍生物作为底物时, 可分别以 51% 和 62% 的产率获得相应的产物(**38** 和 **39**).



图式 12 电化学介导炔烃的磺酰化/碘化反应

Scheme 12 Electrochemically mediated sulfonation/iodization of alkynes



图式 13 电化学介导炔烃的磺酰化/碘化的反应机理

Scheme 13 Mechanism of electrochemically mediated sulfonation/iodization of alkynes

但是, 吡啶衍生物不适用于该反应, 其主要原因可能是因为大多数吡啶衍生物是电活性化合物, 比磺酰肼更容易被氧化, 因此不能获得相应的目标产物(Scheme 14).

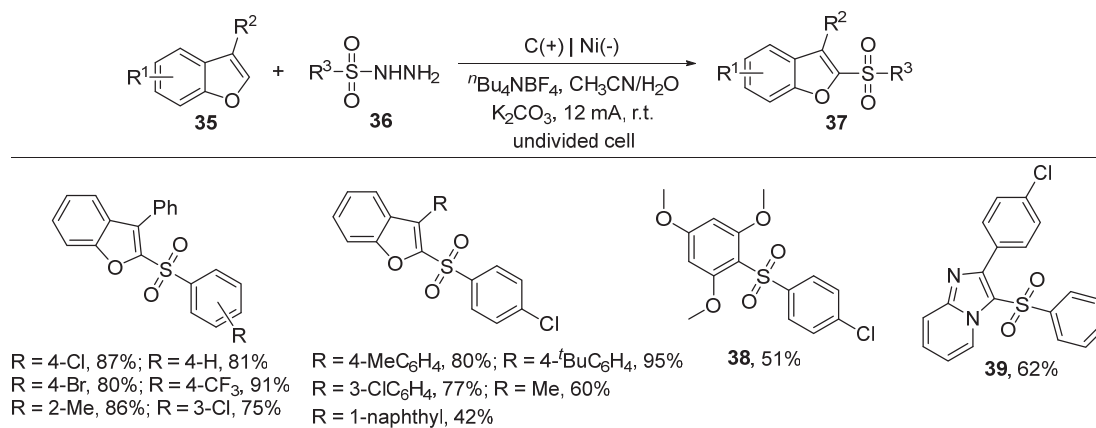
该课题组根据循环伏安法和自由基捕获实验结果提出了以下可能的反应机理: 首先, 在阳极, 4-氯苯磺酰肼在碱的作用下氧化并脱去质子, 然后释放一分子氮气生成相应的磺酰基自由基. 随后, 3-苯基苯并呋喃与磺酰基自由基反应生成苯并呋喃自由基中间体. 最后, 该自由基中间体进一步在阳极氧化, 再经过去质子化得到目标产物(Scheme 15).

2019 年, 潘英明课题组^[18]报道了一种电化学条件下磺酰肼对吡啶进行选择性 C3 磺酰化和 C2 腈化反应生成磺酰基腈基吡啶类化合物的方法. 该反应以铂作为阳极, RVC 作为阴极, 溴化铵作为氧化还原催化剂和电解质, 甲醇作为溶剂, 在不分隔电解池、65 °C 的氩气氛围下以 20 mA 的恒定电流电解 5 h, 得到了一系列具有

较好抗肿瘤活性的吡啶磺酰化腈化产物 **42**, 相比于传统方法, 该方法能选择性得到抗肿瘤活性更好的腈化产物(Scheme 16).

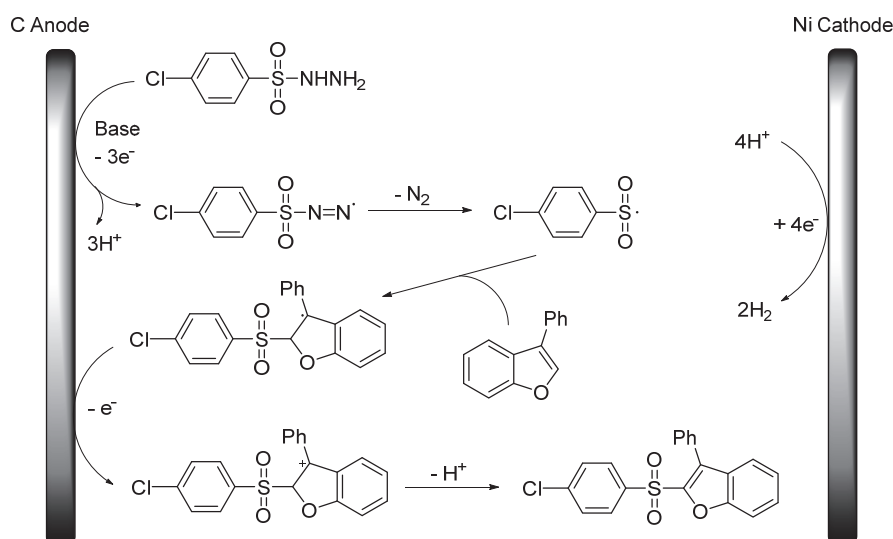
同样, 该课题组^[18]根据循环伏安法和自由基捕获实验结果提出了以下可能的反应机理: 溴离子在阳极氧化生成溴自由基, 磺酰肼在溴自由基作用下生成磺酰基自由基中间体, 同时, 吡啶在溴自由基作用下生成吡啶自由基阳离子中间体, 然后与磺酰基自由基发生偶联反应生成磺酰化的吡啶中间体 **43**. 然后, 中间体 **43** 与磺酰肼亲核加成和选择性氧化芳构化生成磺酰化吡啶衍生物 **40**. 在阴极, 质子还原生成氢气以完成反应循环(Scheme 17).

2020 年, Sarkar 课题组^[19]报道了一种在电化学条件下 2H-吡啶 **44** 与磺酰肼 **45** 氧化磺酰化的方法. 该反应以石墨作为阳极, 镍作为阴极, 磺酰肼作为磺酰基自由基来源, 合成了一系列磺酰化吡啶衍生物 **46**, 反应的官



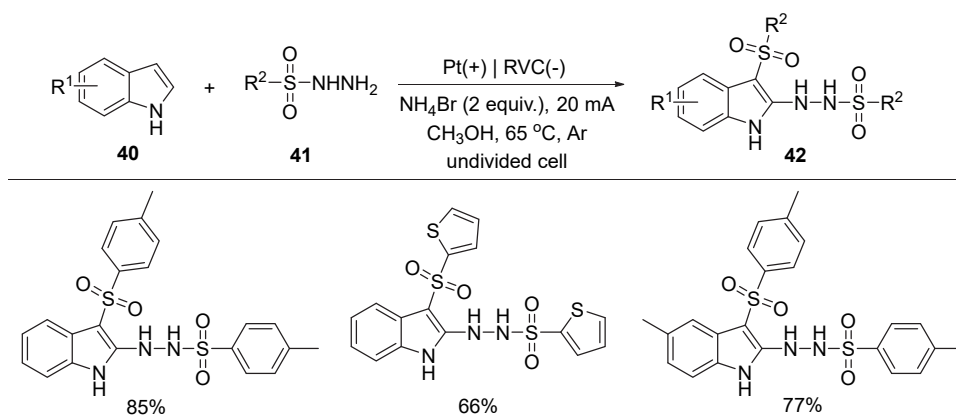
图式 14 电化学介导芳烃/杂芳烃的磺酰化反应

Scheme 14 Electrochemically mediated sulfonation of aromatics/heteroaromatics



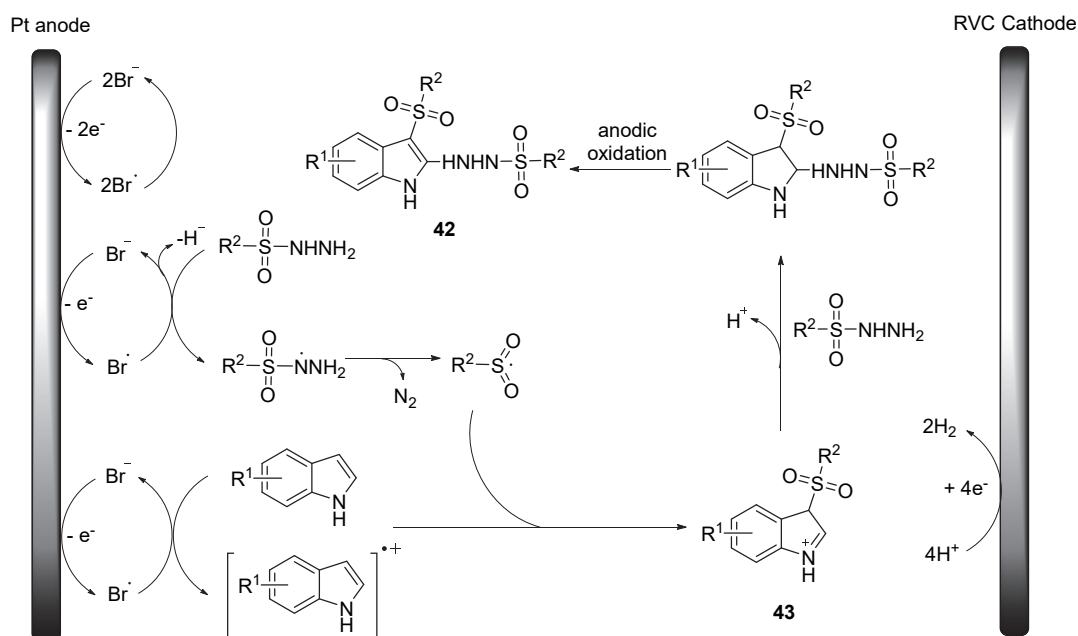
图式 15 电化学介导芳烃/杂芳烃的磺酰化反应机理

Scheme 15 Electrochemically mediated sulfonation mechanism of aromatics/heteroaromatics



图式 16 电化学介导吲哚与磺酰肼的反应

Scheme 16 Electrochemically mediated reaction of indole with sulfonylhydrazine



图式 17 电化学介导吲哚与磺酰肼反应机理

Scheme 17 Mechanism of electrochemically mediated reaction of indole with sulfonylhydrazine

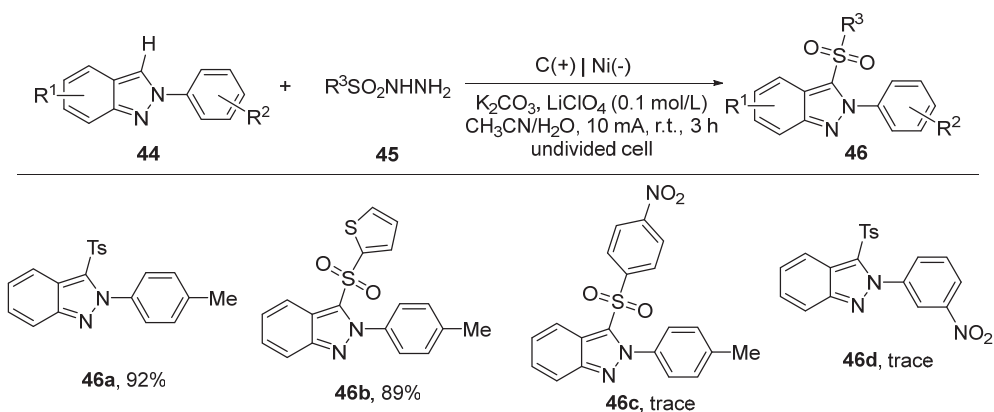
能团耐受性较好, 底物适用性广泛, 但遗憾的是, 硝基取代的磺酰肼和硝基取代的吲哚衍生物只获得微量的目标产物(46c 和 46d) (Scheme 18).

2.2 亚硫酸盐或亚硫酸作为磺酰化试剂构建 C(sp²)-磺酰基化合物

亚硫酸盐与亚硫酸由于其来源广泛、价格便宜等优点, 是近年来构建 C-磺酰基键常用的磺酰化试剂. 2017 年, 雷爱文课题组^[20]报道了一种电化学介导炔烃 47 与亚硫酸 48 串联环化生成磺化茚酮 49 的方法. 该反应以铂为电极, 四丁基碘化铵为氧化还原催化剂, 高氯酸锂为电解质, 炔酮在 10 mA 电流下反应得到了一系列具有重要生物学意义的磺化茚酮化合物(Scheme 19).

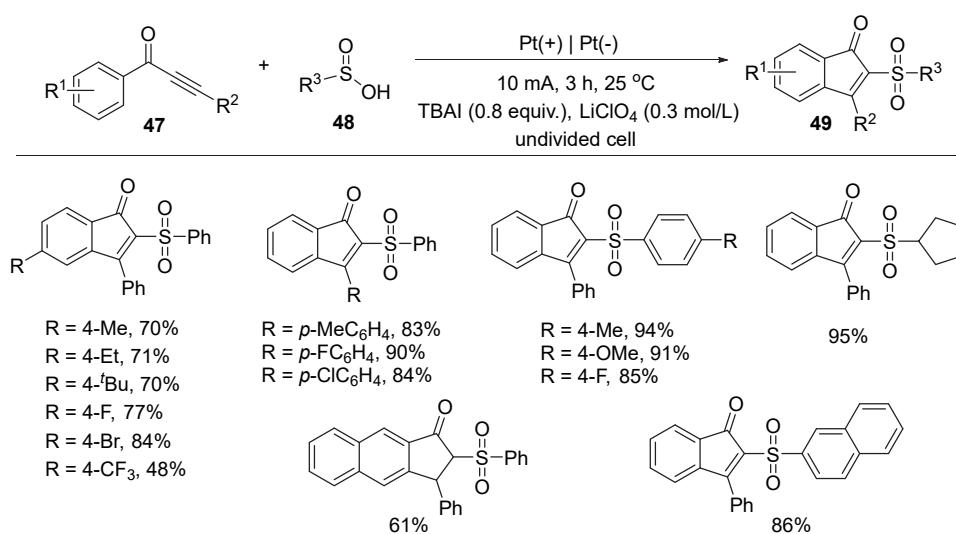
值得注意的是, 当苯磺酰肼代替亚硫酸作为磺酰化试剂时, 反应可以 66% 的产率获得目标产物(Scheme 20a). 当以查尔酮代替炔烃作为底物时, 也能与亚硫酸在该条件下顺利进行反应, 并以 66% 的产率获得相应的目标产物(Scheme 20b). 该课题组还通过克级反应来评估该反应的工业合成潜力, 进行了 5 mmol 规模的反应, 以 51% 的产率获得目标产物, 表明该方法具有工业化应用前景(Scheme 20c).

2019 年, 该课题组^[21]报道了一种无金属催化剂和氧化剂的电化学氧化苯胺 C—H 键磺酰化的反应. 该反应以对位含取代基的苯胺 50 以及亚硫酸钠 51 作底物, 正四丁基四氟硼酸铵为电解质, 室温下反应 2 h 即可获得一系列苯胺磺酰化产物 52, 产率高达 96%. 反应



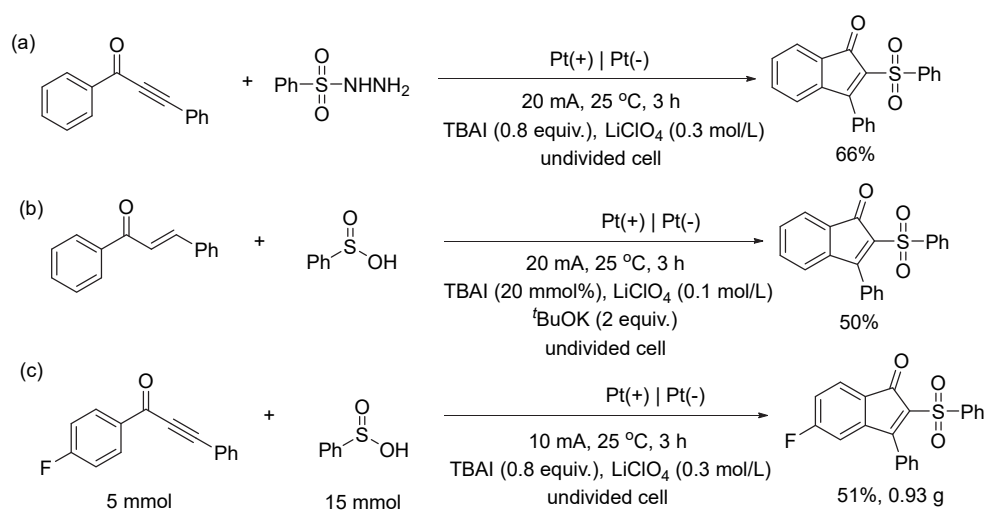
图式 18 电化学介导 2H-吡唑与磺酰肼反应

Scheme 18 Electrochemically mediated reaction of 2H indazole with sulfonylhydrazide



图式 19 电化学介导炔烃与亚磺酸的反应

Scheme 19 Electrochemically mediated reaction of alkynes with sulfurous acid



图式 20 底物替换实验与克级合成

Scheme 20 Substrate replacement experiments and gram-scale synthesis

具有较好的底物适用性, 各种亚磺酸钠都可以作为该反应的磺酰化试剂. 初步的机理研究表明, 该反应过程是苯胺自由基和磺酰基自由基的交叉偶联过程(Scheme 21).

同年, 该课题组^[22]又报道了一种电化学介导缺电子杂芳烃/芳烃 **53** 的磺酰化反应. 该反应以石墨为阳极, 铂为阴极, 四丁基四氟硼酸铵为电解质, 在室温、无外源氧化剂和催化剂的条件下, 以 30 mA 的恒电流进行电解, 实现了缺电子喹啉的电化学 C-H 磺酰化反应, 以中等至优异的产率合成了多种喹啉衍生物的磺酰化产物 **54**. 遗憾的是, 当使用吡啶 *N*-氧化物作为底物时, 没有获得相应的目标产物 2-磺酰基吡啶 **55** (Scheme 22).

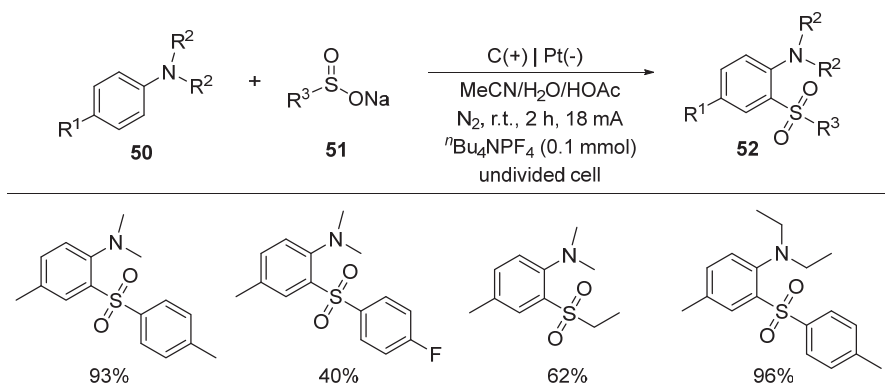
该课题组通过控制实验, 提出了该反应的可能机理: 在阳极, 苯亚磺酸钠氧化失去电子生成磺酰基自由基中间体, 喹啉 *N*-氧化物 **53** 与磺酰基自由基发生加成反应生成中间体 **55**, 中间体 **55** 异构化成中间体 **56**. 然后, 自由基中间体 **56** 与磺酰基自由基发生偶联生成中间体 **57**. 最后, 中间体 **57** 失去一分子苯磺酸生成目标产物 **54**. 在阴极, 醋酸还原生成氢气和醋酸根离子 (Scheme 23).

2013 年, 曾程初课题组^[23]通过循环伏安法和制备

电解法研究了氨基酚及其氨基保护衍生物的阳极氧化磺酰化反应. 结果表明, 与邻苯二酚一样, 各种氨基保护的氨基苯酚(**58~61**)也可以进行迈克尔加成, 从而引入磺酰基(Scheme 24).

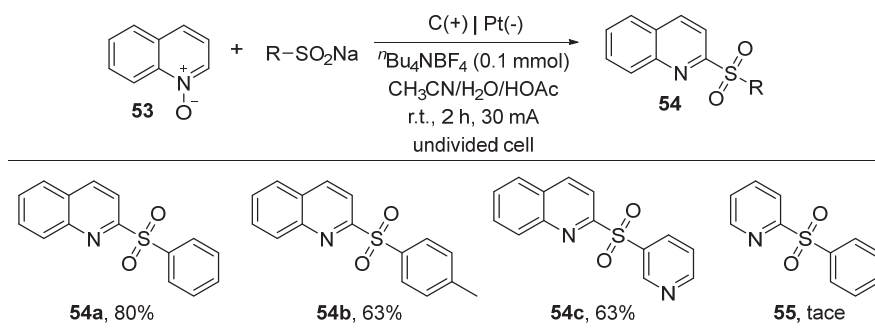
2015 年, 袁高清课题组^[24]报道了一种电化学介导亚磺酸钠 **67** 和烯烃 **66** 反应合成乙烯基砜 **68** 的方法. 该反应以石墨为阳极, 镍为阴极, 以碘化钠为支持电解质, 二甲亚砜为溶剂, 在 50 mA 恒电流下反应 1 h 后断开电源, 在室温下搅拌 4 h 得到目标产物. 相比其它反应, 该反应的电流较大, 但是底物适用范围较广, 含有强给电子和吸电子基团(EWG)的苯乙烯都可在该条件下顺利获得相应的目标产物. 此外, 烷基磺酸钠也可以 78% 的产率得到目标化合物 **68c**, 值得注意的是, 如果烯烃底物包含苯氧基, 则获得相应的产物 **68d** (Scheme 25).

根据控制实验结果, 该课题组提出了以下反应机理: 碘离子在阳极氧化生成碘单质, 随后亚磺酸钠与碘单质反应生成磺酰碘中间体 **69**, 磺酰碘中间体 **69** 分解生成磺酰基自由基中间体和碘自由基中间体. 然后, 磺酰基自由基中间体与烯烃反应生成自由基中间体 **70**, **70** 再与碘自由基反应生成中间体 **71**, 最后, 中间体 **71** 消除 HI 得到目标产物 **68** (Scheme 26).



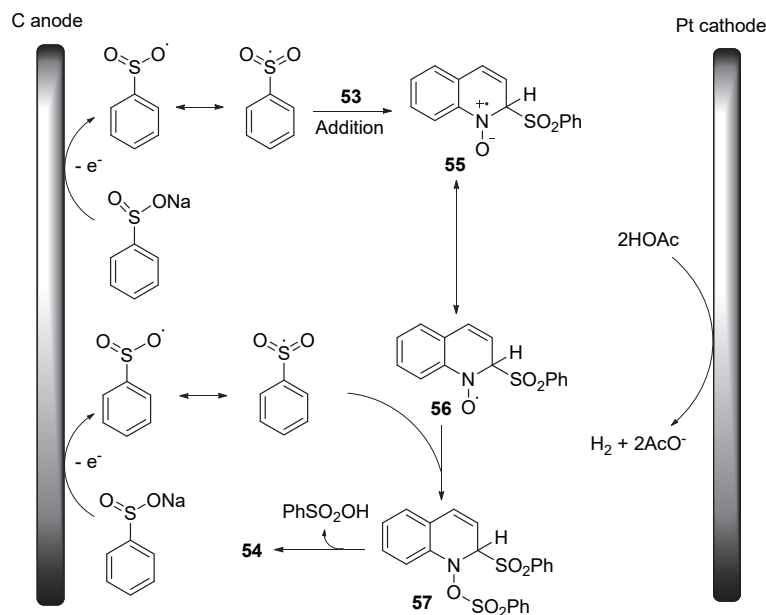
图式 21 电化学介导苯胺与亚磺酸钠的反应

Scheme 21 Electrochemically mediated reaction of aniline with sodium sulfite



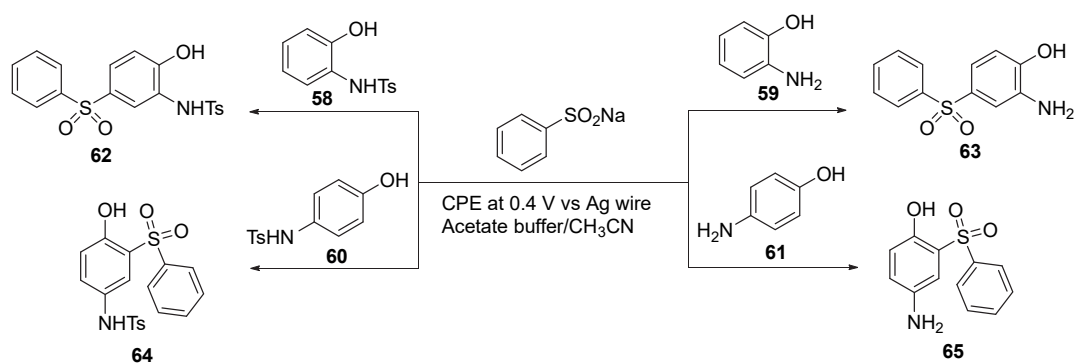
图式 22 电化学介导缺电子杂芳烃/芳烃的磺酰化反应

Scheme 22 Electrochemically mediated sulfonation of electron deficient heteroaromatics/aromatics



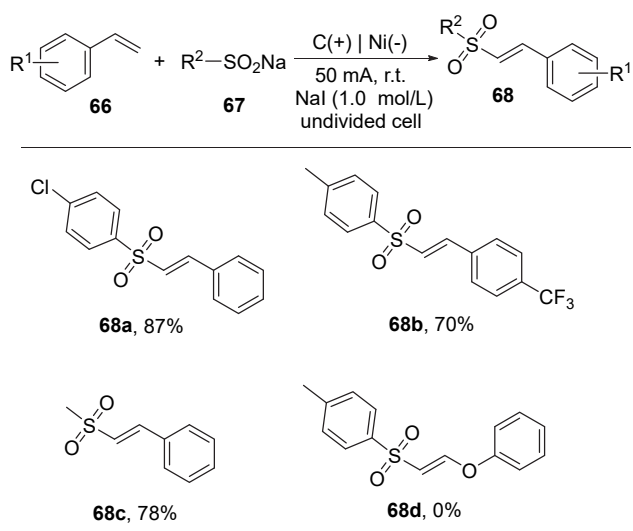
图式 23 电化学介导缺电子杂芳烃/芳烃磺酰化的反应机理

Scheme 23 Mechanism of electrochemically mediated sulfonation of electron deficient heteroaromatics/aromatics



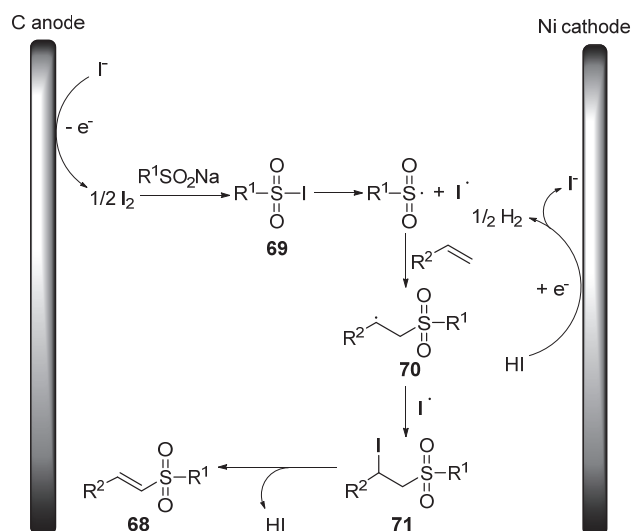
图式 24 电化学介导苯亚磺酸钠与氨基酚的反应

Scheme 24 Electrochemically mediated reaction of sodium phenylsulfite with aminophenol



图式 25 电化学介导亚磺酸钠和烯烃的反应

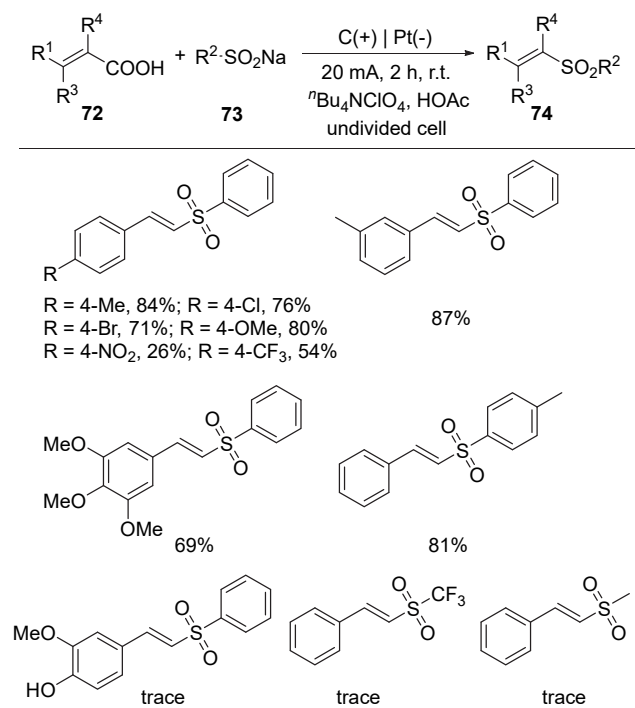
Scheme 25 Electrochemically mediated reaction of sodium sulfite with olefins



图式 26 电化学介导亚磺酸钠和烯烃反应的机理

Scheme 26 Mechanism of electrochemically mediated reaction of sodium sulfite with olefins

2016 年, 汪志勇课题组^[25]报道了一种电化学介导下肉桂酸 **72** 和亚硫酸钠 **73** 合成(*E*)-乙烯基磺酸盐 **74** 的方法. 该反应以肉桂酸为原料, 亚硫酸钠为磺酰基来源, 石墨为阳极, 铂为阴极, 四丁基高氯酸铵为电解质, 在 20 mA 电流下反应合成了多种具有高区域选择性的(*E*)-乙烯基磺化合物. 富电子、缺电子以及多取代的肉桂酸在该反应条件下都可以顺利反应, 但由于羟基的作用, 以阿魏酸为原料时只得到微量的目标产物. 另外, 脂肪族亚硫酸钠(如甲基亚硫酸钠和三氟甲基亚硫酸钠)在该反应条件下也未得到相应的目标产物, 其原因可能是中间体不稳定(Scheme 27).

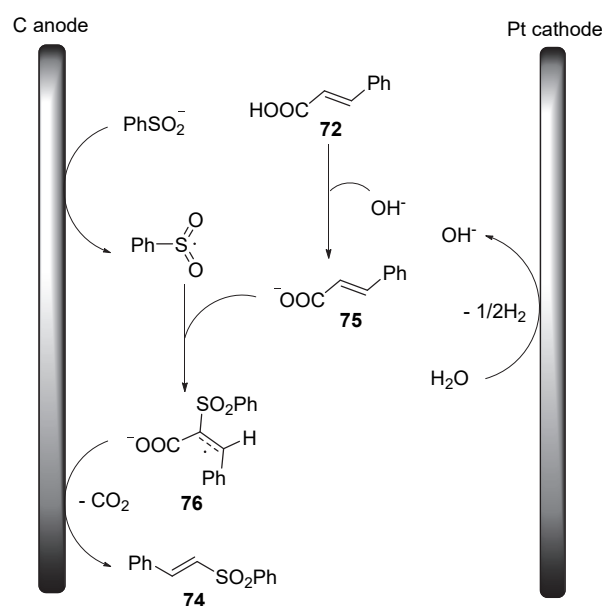


图式 27 电化学介导肉桂酸和亚硫酸钠的反应

Scheme 27 Electrochemically mediated reaction of cinnamic acid with sodium sulfite

该课题组根据 EPR 和循环伏安(CV)实验结果提出了以下可能的反应机理: 亚硫酸钠在阳极氧化生成磺酰基自由基中间体, 然后, 磺酰基自由基中间体与阴离子中间体 **75** 反应生成阴离子自由基中间体 **76**, 最后, 中间体 **76** 脱羧生成最终产物乙烯基磺 **74** (Scheme 28).

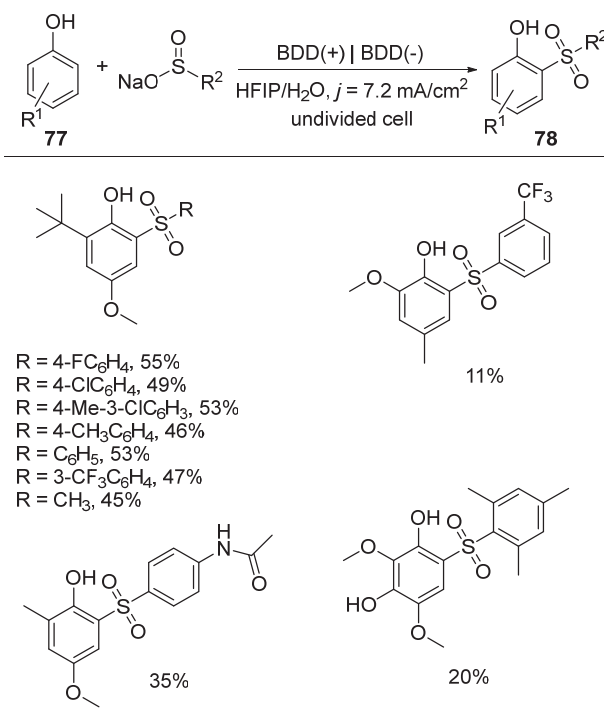
2019 年, Waldvogel 课题组^[26]报道了一种在电化学条件下以亚硫酸钠为磺酰源的苯酚 **77** 直接氧化磺酰化反应. 与以前的碘促进反应相比, 该反应不需要任何介质, 通过亚硫酸盐的直接阳极氧化顺利实现偶联反应. 该反应使用掺硼金刚石(BDD)作为电极, 六氟异丙醇(HFIP)作为溶剂进行, 该溶剂可以稳定自由基和阳离子中间体. 但是该方法底物适用范围相对较窄, 仅获得



图式 28 电化学介导肉桂酸和亚硫酸钠反应的机理

Scheme 28 Mechanism of electrochemically mediated reaction between cinnamic acid and sodium sulfite

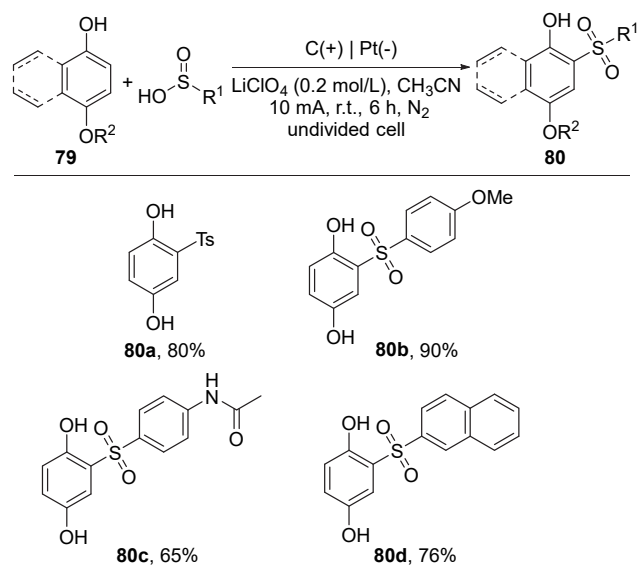
了 10 个目标产物, 产率在 11%至 55%之间. 通常, 磺酰化发生在邻羟基, 如果两个邻位被占据, 反应仍然可以进行, 但在羟基的对位(Scheme 29).



图式 29 电化学介导亚硫酸钠与苯酚反应

Scheme 29 Electrochemically mediated reaction of sodium sulfite with phenol

2021 年, 文江伟课题组^[27]也报道了一种苯酚 **79** 与亚硫酸的电化学氧化磺酰化反应(Scheme 30). 该反应



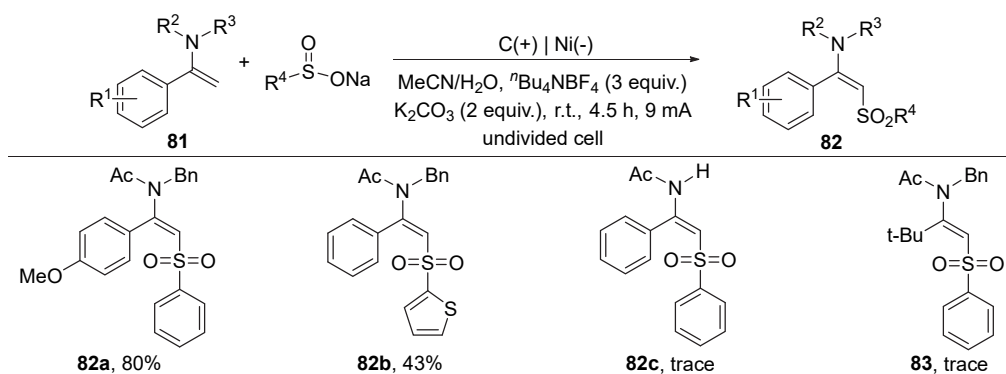
图式 30 电化学介导苯酚与亚硫酸的反应

Scheme 30 Electrochemically mediated reaction of phenol with sulfurous acid

官能团耐受性好, 在温和的、无催化剂和无外源氧化剂的条件下生成了一系列磺酰化氢醌化合物 **80**, 且克级反应也能以 80% 的产率获得相应的目标产物 **88a**, 表明该策略具有工业化应用前景。

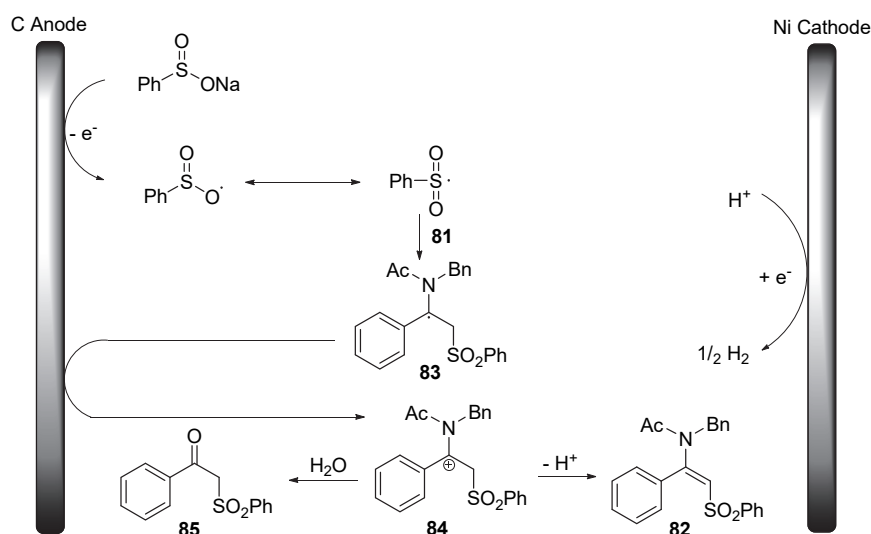
β -氨基磺是一种重要的结构基序, 广泛存在于各种生物活性分子和天然产物中^[28], 而且还是转化为氨基衍生物的通用结构单元^[29]. 2021 年, 曾小宝课题组^[30]报道了一种在电化学条件下亚硫酸钠与烯酰胺 **81** 反应生成 β -酰胺乙烯基磺 **82** 的方法. 该反应以石墨为阳极, 以镍为阴极, 四丁基四氟硼酸铵为电解质, 碳酸钾为碱, 在 9 mA 的恒电流下电解, 生成了一系列的 β -酰胺乙烯基磺化合物. 该方法适用底物范围广, 但遗憾的是, 仲烯酰胺和叔丁基取代的烯酰胺在该反应条件下未能获得相应的目标产物(**82c** 和 **83**)(Scheme 31).

该反应的机理如 Scheme 32 所示, 亚硫酸钠首先在阳极氧化生成磺酰基自由基中间体, 然后, 该自由基中间体与烯酰胺 **81** 反应生成中间体 **83**, 随后, 在阳极氧



图式 31 电化学介导亚硫酸钠与烯酰胺的反应

Scheme 31 Electrochemically mediated reaction of sodium sulfite with enamide



图式 32 电化学介导亚硫酸钠与烯酰胺反应的机理

Scheme 32 Mechanism of electrochemically mediated reaction of sodium sulfite with enamide

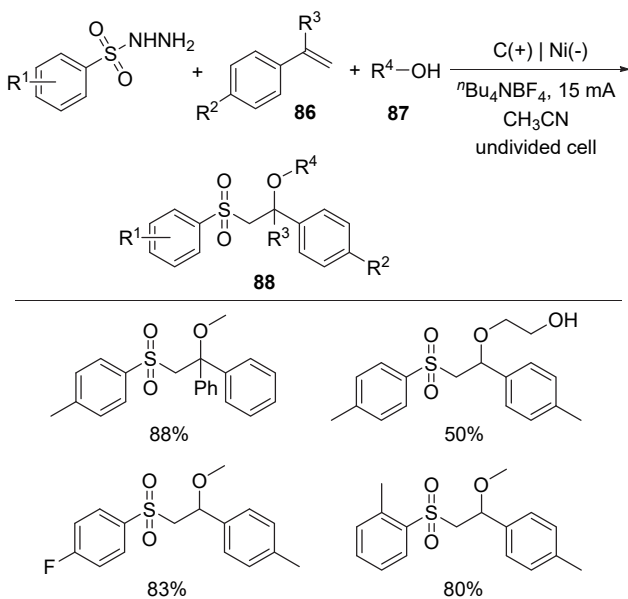
化生成阳离子中间体 **84**, 中间体 **84** 去质子化得到目标产物 **82**. 另外, 中间体 **84** 也可以与水发生亲核反应生成副产物 **85**. 在阴极, 质子还原为氢气完成电化学循环过程.

3 电化学氧化磺酰化构建 C(sp³)-磺酰基化合物

C(sp³)-H 键直接官能团化构建 C—C 和 C—X (X=N, S, etc.) 键在有机合成化学中受到极大的关注. 由于 C(sp³)-H 键具有较强的键离解能以及较低的酸性, 活化难度更大, 因此 C(sp³)-H 键官能团化仍是有机合成中一大挑战.

3.1 磺酰肼作为磺酰化试剂构建 C(sp³)-磺酰基化合物

2018 年, 雷爱文课题组^[31]报道了一种电化学介导烯烃磺酰化/烷氧化反应的方法. 该方法以碳棒作阳极, 镍作阴极, 四丁基四氟硼酸铵作电解质, 在未分隔电解池中, 磺酰肼、烯烃 **86** 和醇 **87** 在恒定电流条件下反应获得一系列 β -烷氧基磺化合物 **88** (Scheme 33).

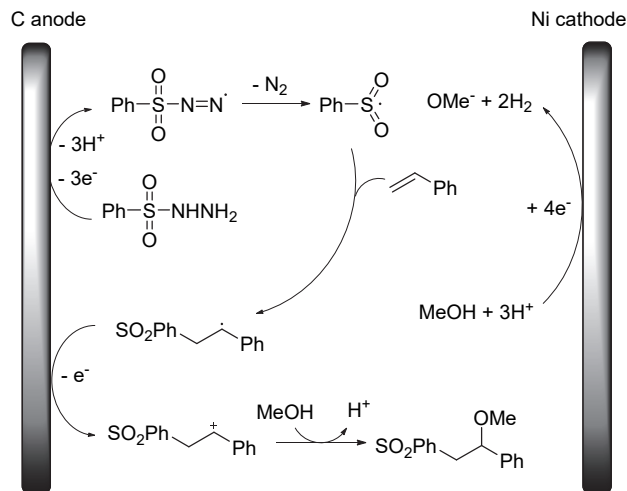


图式 33 电化学介导烯烃磺酰化/烷氧化反应

Scheme 33 Electrochemically mediated sulfonation/alkane oxidation of olefins

该课题组根据控制实验结果提出了以下可能的反应机理: 磺酰肼在阳极氧化失去质子, 并释放一分子氮气生成磺酰基自由基. 随后, 磺酰基自由基与烯烃反应生成碳自由基中间体, 并在阳极进一步氧化生成苄基阳离子中间体. 最后, 苄基阳离子中间体与醇发生亲核反应并发生去质子化获得最终目标产物 (Scheme 34).

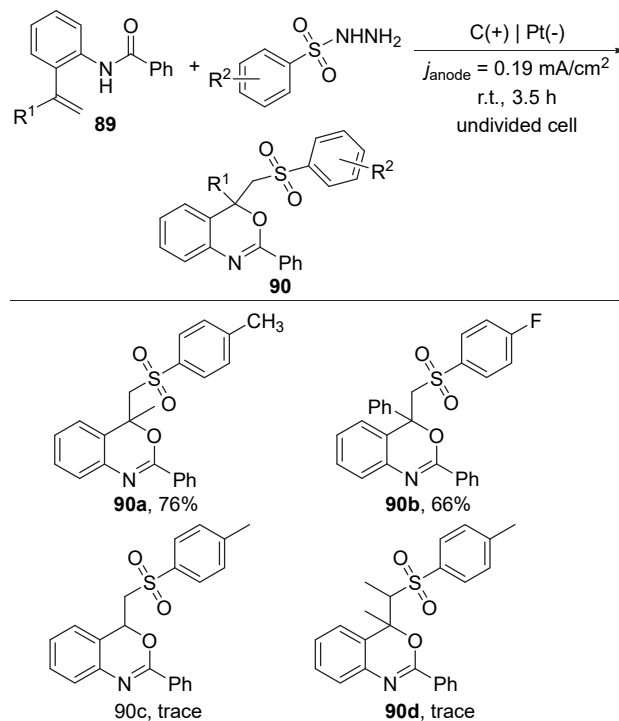
2020 年, 黄精美课题组^[32]报道了一种电化学条件下苯乙基酰胺 **89** 与磺酰肼的自由基串联环化反应合



图式 34 电化学介导烯烃磺酰化/烷氧化反应的机理

Scheme 34 Mechanism of electrochemically mediated sulfonation/alkane oxidation of olefins

成 C(sp³)-磺酰基化合物的方法. 该方法在室温下以石墨为阳极, 铂为阴极, 乙腈为溶剂, 四丁基氟硼酸铵为电解质, 以恒定电流电解 3.5 h, 得到了一系列苯并噻吩磺酰化产物 **90**. 该反应底物适用范围广泛, 可以兼容多种官能团. 然而, 当烯烃为单取代或三取代时, 在该反应条件下未能获得相应的磺酰化产物 **90c** 和 **90d** (Scheme 35).

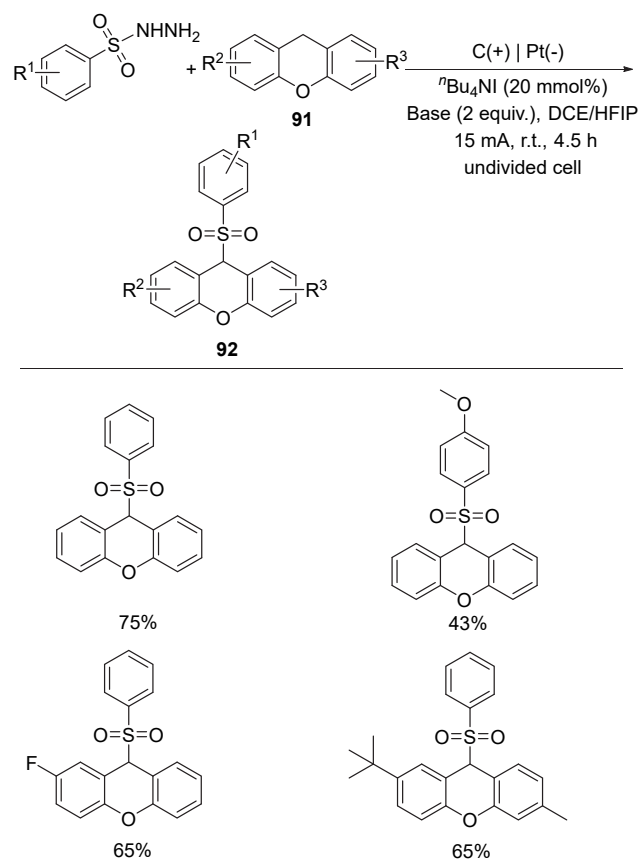


图式 35 电化学介导苯乙基酰胺与磺酰肼的反应

Scheme 35 Electrochemically mediated reaction of phenylamide with sodium sulfite

2021 年, 潘英明课题组^[33]报道了一种在电化学条

件下 $C(sp^3)-H$ 键直接磺酰化构建 $C(sp^3)$ -磺酰基化合物的方法, 该方法以氧杂蒽 **91** 作为 $C(sp^3)-H$ 键底物, 磺酰肼作为磺酰化试剂, 四丁基碘化铵作为电解质, 碳酸铯或甲醇钠作为碱, 在未分隔电解池中以 15 mA 的恒定电流进行反应, 合成了一系列氧杂蒽磺酰化产物 **92**. 利用四甲基偶氮唑盐(MTT)法对合成的化合物进行抗肿瘤活性研究, 发现部分化合物对肿瘤细胞株表现出良好的抑制活性(Scheme 36).



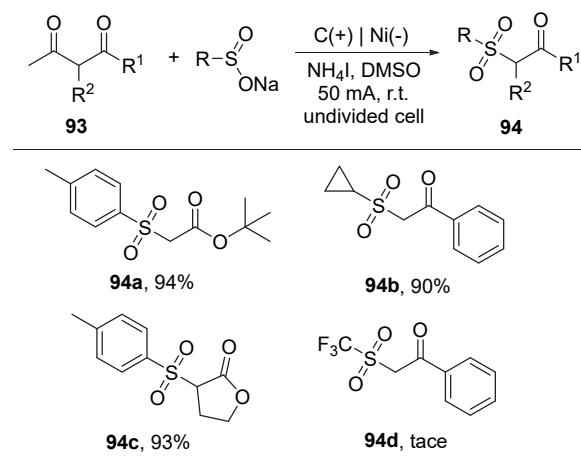
图式 36 电化学介导氧杂蒽衍生物与磺酰肼的反应

Scheme 36 Electrochemically mediated reaction of xanthene derivatives with sulfonylhydrazine

3.2 亚磺酸盐、亚磺酸或磺酰氯作为磺酰化试剂构建 $C(sp^3)$ -磺酰基化合物

β -酮磺是有机合成和药物化学中重要的一类化合物. 2015 年, 袁高清课题组^[34]报道了一种在电化学条件下亚磺酸钠与 1,3-二羰基化合物 **93** 反应合成 β -酮磺 **94** 的方法. 该反应以碘化铵作为支持电解质, 二甲亚砜作为反应溶剂, 石墨作为阳极, 镍作为阴极时, 在不分隔电解池中以 50 mA 的较高的恒定电流进行电解, 当反应进行 2 h 后, 断开电源并继续反应 5 h 得到目标产物. 该反应虽然需要的电流较高, 但反应效果较好, 各类 1,3-二羰基化合物与芳基亚磺酸钠和烷基亚磺酸钠都能以高产率获得相应目标产物. 不过遗憾的是, 当以三氟甲

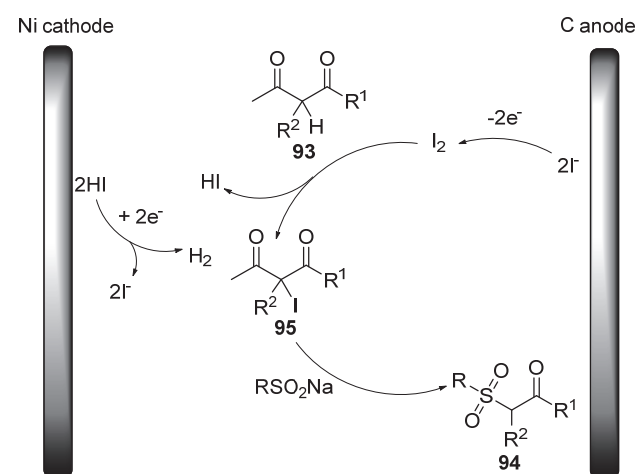
基亚磺酸钠作为磺酰化试剂时, 只得到微量的目标产物 **94d** (Scheme 37).



图式 37 电化学介导亚磺酸钠与 1,3-二羰基化合物的反应

Scheme 37 Electrochemically mediated reaction of sodium sulfite with 1,3-dicarbonyl compounds

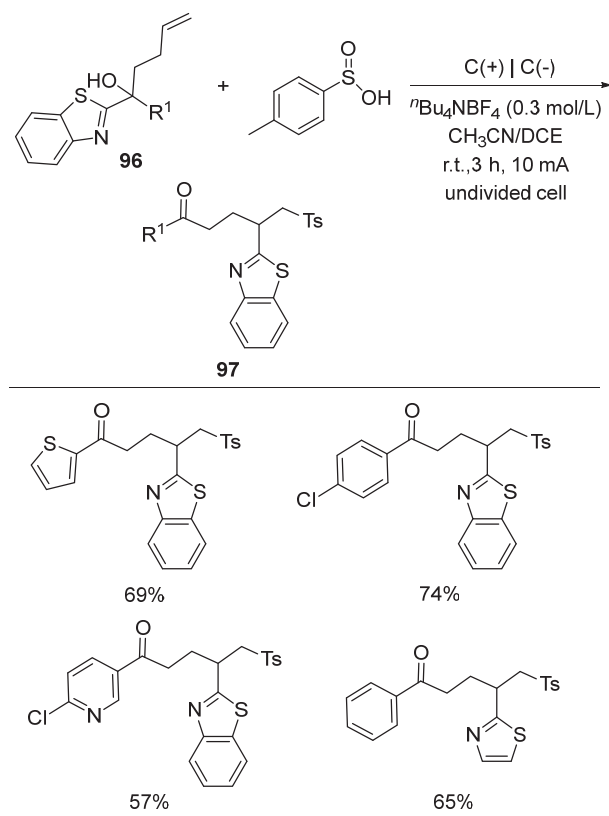
该课题组提出了以下反应机理: 首先, 碘离子在阳极氧化为 I_2 , 然后与 1,3-二羰基化合物反应得到中间体 **93**. 最后, 中间体 **95** 与亚磺酸盐反应得到目标产物 β -酮磺 **94** (Scheme 38).



图式 38 电化学介导亚磺酸钠与 1,3-二羰基化合物反应的机理

Scheme 38 Mechanism of electrochemically mediated reaction of sodium sulfite with 1,3-dicarbonyl compounds

2018 年, 郭凯课题组^[35]报道了一种电化学条件下烯烃与亚磺酸的反应. 该反应无需额外的添加剂和氧化剂, 在不分隔的电解池中以恒定电流进行电解, 烯烃 **96** 末端杂芳基发生迁移并构建新的 $C-S$ 和 $C-C$ 键, 该方法为制备各种磺化杂芳烃 **97** 提供了一种高效、环保的方法(Scheme 39).

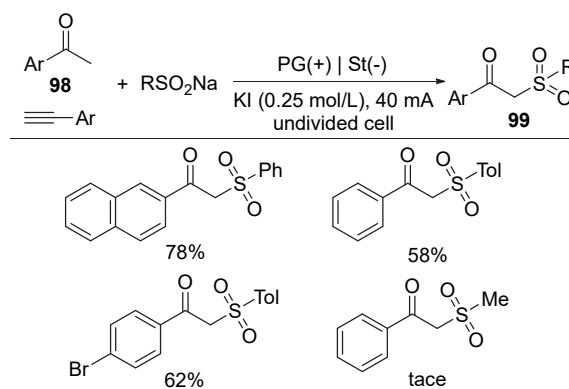


图式 39 电化学介导烯烃与亚硫酸的反应

Scheme 39 Electrochemically mediated reaction of alkene with sodium sulfite

2020 年, Yavari 课题组^[36]报道了一种电化学条件下

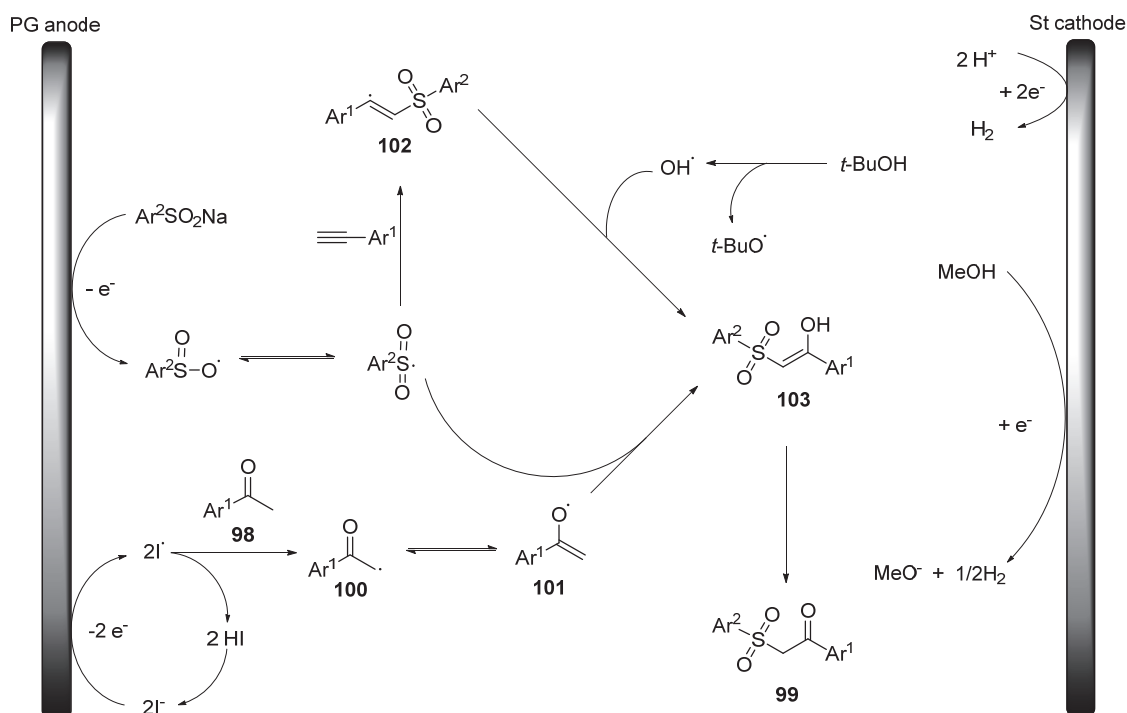
合成 β -羰基砜 **99** 的方法(Scheme 40). 该体系可以通过芳基酮 **98** 与亚磺酸钠直接偶联, 也可以通过芳炔与亚磺酸钠进行氧化偶联. 该反应使用铅笔石墨电极(PG)作阳极, 不锈钢(St)作阴极, 在 40 mA 的较高的恒定电流条件下进行反应. 该方法能够兼容含各类取代基的芳基酮、芳炔以及芳基亚磺酸钠, 一些敏感官能团(如溴、碘)也能以较高产率实现对应目标产物的转化, 但该催化体系无法兼容杂环酮、杂环炔和烷基亚磺酸钠.



图式 40 电化学介导的芳基酮或芳基炔烃的磺酰化反应

Scheme 40 Electrochemically mediated sulfonation of arylketones or arylalkynes

针对两种不同的反应底物, 该课题组^[36]提出了相应的机理(Scheme 41). 对于芳基酮底物, 碘负离子在阳极被氧化成碘自由基, 碘自由基攫取芳基酮 **98** 的羰基 α

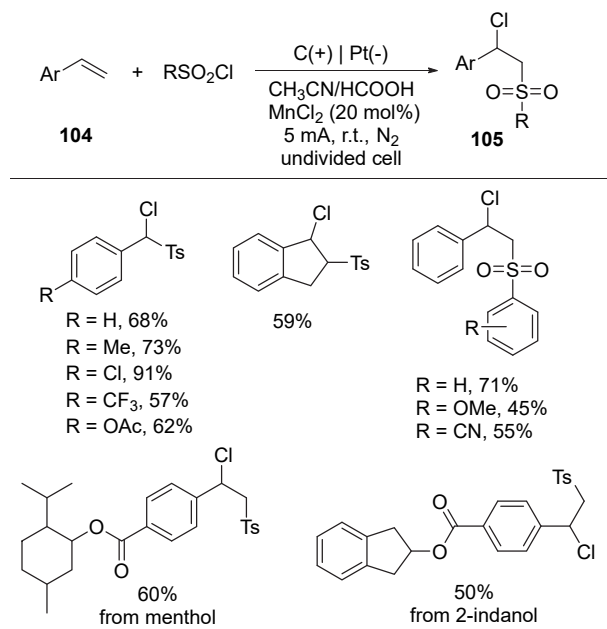


图式 41 电化学介导的芳基酮或芳基炔烃的磺酰化反应的机理

Scheme 41 Mechanism of electrochemically mediated sulfonation of arylketones or arylalkynes

位氢原子形成羰基 α 位碳自由基 **100**, **100** 能够通过烯醇互变转化为烯醇氧自由基 **101**, 与此同时, 亚磺酸钠在阳极被氧化成对应的磺酰自由基, 与自由基 **101** 发生自由基交叉偶联得到烯醇中间体 **103**, 随后经历烯醇互变过程得到最终产物 **99**. 对于芳基炔底物, 亚磺酸钠在阳极被氧化成对应的芳基磺酰自由基, 然后进攻芳基炔, 得到末端加成的烯基自由基中间体 **102**, 中间体 **102** 与体系中过氧叔丁醇产生的羟基自由基偶联得到烯醇化合物 **103**, 随后烯醇互变为最终产物 **99**.

2021 年, 雷爱文课题组^[37]报道了一种电化学介导的锰催化末端烯烃 **104** 与磺酰氯反应构建 C(sp³)-磺酰基化合物的方法. 该方法选用磺酰氯为磺酰化试剂与芳基烯烃反应, 以石墨为电极(底物为芳基烯烃时, 以铂为阴极), 以锰盐作为氯原子转移催化剂和氧化还原介体, 在 5 mA 的恒定电流下, 通过配对电解的方式, 从而提高了反应的原子经济性和催化过程的能量效率. 该反应条件较为温和, 需要的电流较小, 而且具有较好的官能团耐受性, 甲氧基取代或氰基取代的磺酰氯均能顺利反应. 多种对位取代苯乙烯, 包括卤代、烷基、乙酰氧基和三氟甲基苯基乙烯均能在该反应条件下以中等至优异的产率获得相应的产物. 此外, 环烯烃茚和一些天然产物(如薄荷醇、2-茚醇衍生物)也与该反应条件相容, 以中等的产率生成相应的目标产物(Scheme 42).

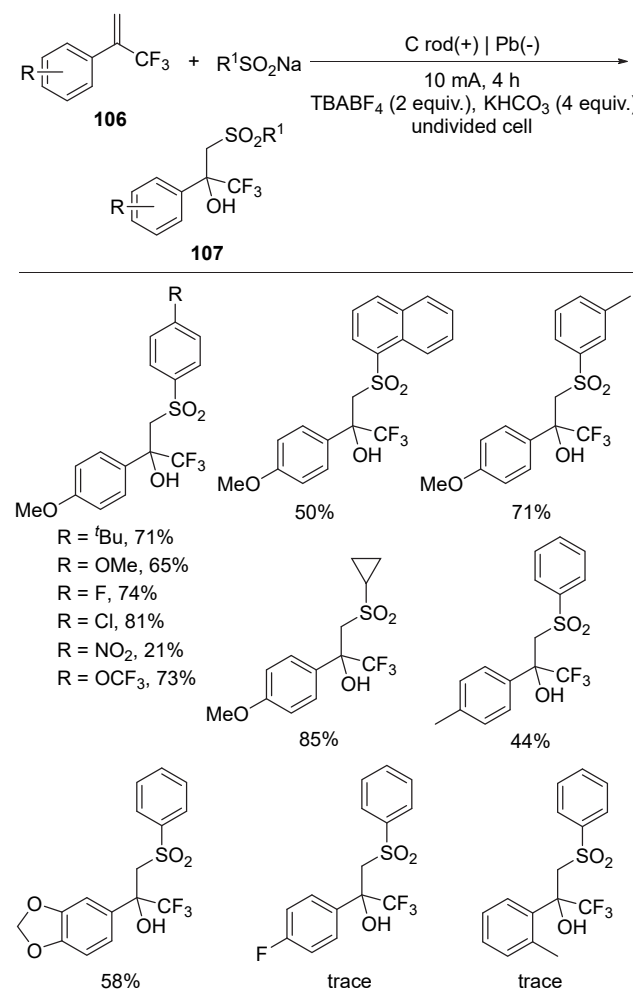


图式 42 电化学介导末端烯烃与磺酰氯的反应

Scheme 42 Electrochemically mediated reaction of terminal olefins with sulfonyl chloride

2022 年, 该课题组^[38]又报道了一种电化学介导的 α -CF₃ 烯烃 **106** 的羟基磺酰化合成叔 β -羟基磺 **107** 的策

略. 该反应使用易得的亚磺酸钠作为磺酰化剂, 以碳棒作为阳极, 铅作为阴极, 在温和、环保的电解条件下, 以高达 88% 的产率合成了一系列 α -三氟甲基叔醇. 该方案在温和的无催化剂条件下对各种亚磺酸钠具有良好的兼容性, 但缺电子和邻位取代的烯烃在该条件下反应, 只得到微量的产物. 在阴极中避免了 α -CF₃ 烯烃的还原和单分子共轭碱消除反应, 只生成氢气(Scheme 43).



图式 43 电化学介导 α -CF₃ 烯烃与亚磺酸钠的反应

Scheme 43 Electrochemistry mediated reaction of α -CF₃ olefins with sodium sulfite

3 展望

综上所述, 电化学介导的磺酰化反应已经成为构建 C-磺酰基化合物的高效方法. 这些方法具有较高的原子经济性, 不需要额外的氧化剂, 反应条件温和, 可以通过调节工作电流和电势, 使一些敏感的官能团可以很好地耐受反应条件. 各类磺酰化试剂可以在电化学条件下氧化生成相应的磺酰基自由基, 然后与各类 C(sp)-H、C(sp²)-H 以及 C(sp³)-H 键反应, 从而将磺酰基引入目标分子中. 本文综述的这些方法在含 C-磺酰基键药物

分子的构建中发挥了积极作用,并取得了一定的进展。然而,目前关于电化学介导 $C(sp^3)-H$ 键的直接磺酰化构建 C -磺酰基化合物的报道仍然较少,这将引起越来越多的关注。另外,有机磺化合物是许多药物分子的核心骨架,也是有机合成和药物合成的重要中间体,因此亟待研发更多新的电化学合成方法以满足数量庞大含 C -磺酰基键药物分子的市场需求。

References

- [1] (a) Curti, C.; Laget, M.; Carle, A. O.; Gellis, A.; Vanelle, P. *Eur. J. Med. Chem.* **2007**, *42*, 880.
(b) Meadows, D. C.; Sanchez, T.; Neamati, N.; North, T. W.; Hague, J. G. *Bioorg. Med. Chem.* **2007**, *15*, 1127.
(c) Frankel, B. A.; Bentley, M.; Kruger, R. G.; McCafferty, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3404.
- [2] Devendar, P.; Yang, G. F. *Top. Curr. Chem.* **2017**, *375*, 82.
- [3] (a) Sasabe, H.; Seino, Y.; Kimura, M.; Kido, J. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 1404.
(b) Turkoglu, G.; Cinar, M. E.; Ozturk, T. *Top. Curr. Chem.* **2017**, *375*, 84.
- [4] (a) Zhao, C.; Rakesh, K. P.; Ravidar, L.; Fang, W. Y.; Qin, H. L. *Eur. J. Med. Chem.* **2019**, *162*, 679.
(b) Man, H. W.; Schafer, P.; Wong, L. M.; Patterson, R. T.; Corral, L. G.; Raymon, H.; Blease, K.; Leisten, J.; Shirley, M. A.; Tang, Y.; Babusis, D. M.; Chen, R.; Stirling, D.; Muller, G. W. *J. Med. Chem.* **2009**, *52*, 1522.
- [5] Julia, M.; Paris, J. M. *Tetrahedron Lett.* **1973**, *49*, 4833.
- [6] (a) Wang, Z.-Q.; Hou, C.; Zhong, Y.-F.; Lu, Y.-X.; Mo, Z.-Y.; Pan, Y.-M.; Tang, H.-T. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 9841.
(b) He, M.-X.; Mo, Z.-Y.; Wang, Z.-Q.; Cheng, S.-Y.; Xie, R.-R.; Tang, H.-T.; Pan, Y.-M. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 724.
(c) Meng, X.-J.; Zhong, P.-F.; Wang, Y.-M.; Wang, H.-S.; Tang, H.-T.; Pan, Y.-M. *Adv. Synth. Catal.* **2020**, *362*, 506.
(d) Li, Q.-Y.; Cheng, S.-Y.; Tang, H.-T.; Pan, Y.-M. *Green Chem.* **2019**, *21*, 5517.
(e) Zhong, P.-F.; Lin, H.-M.; Wang, L.-W.; Mo, Z.-Y.; Meng, X.-J.; Tang, H.-T.; Pan, Y.-M. *Green Chem.* **2020**, *22*, 6334.
(f) Wu, Y.; Chen, J.-Y.; Liao, H.-R.; Shu, X.-R.; Duan, L.-L.; Yang, X.-F.; He, W.-M. *Green Synth. Catal.* **2021**, *2*, 233.
(g) Li, Q.-Y.; Swaroop, T. R.; Hou, C.; Wang, Z.-Q.; Pan, Y.-M.; Tang, H.-T. *Adv. Synth. Catal.* **2019**, *361*, 1761.
(h) Chen, N.; Xu, H.-C. *Green Synth. Catal.* **2021**, *2*, 165.
(i) He, M.-X.; Zhong, P.-F.; Liu, H.-F.; Ou, C.-H.; Pan, Y.-M.; Tang, H.-T. *Green Synth. Catal.* **2022**, DOI: 10.1016/j.gresc.2022.03.002.
(j) Wang, X.-Y.; Zhong, Y.-F.; Mo, Z.-Y.; Wu, S.-H.; Xu, Y.-L.; Tang, H.-T.; Pan, Y.-M. *Adv. Synth. Catal.* **2021**, *363*, 208.
(k) Yang, Z.; Yu, Y.; Lai, L.; Zhou, L.; Ye, K.; Chen, F.-E. *Green Synth. Catal.* **2021**, *2*, 19.
- [7] (a) Todoroki, H.; Iwatsu, M.; Urabe, D.; Inoue, M. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 8835.
(b) Kawai, H.; Yuan, Z.; Tokunaga, E.; Shibata, N. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 5330.
(c) Riddell, N.; Tam, W. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1934.
(d) Huang, X.; Duan, D.; Zheng, W. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1958.
(e) Xie, M.; Wang, J.; Gu, X.; Sun, Y.; Wang, S. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 431.
(f) Zhang, S.; Ye, X.; Wojtas, L.; Hao, W.; Shi, X. *Green Synth. Catal.* **2021**, *2*, 82.
- [8] (a) Guo, A.; Han, J. B.; Zhu, L.; Wei, Y.; Tang, X. Y. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 2927.
(b) Jin, W.; Wu, M.; Xiong, Z.; Zhu, G. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 7924.
(c) Schwarz, J.; König, B. *ChemPhotoChem* **2017**, *1*, 237.
(d) Wang, X.; Wu, S.; Zhong, Y.; Wang, Y.; Pan, Y.; Tang, H. *Chin. Chem. Lett.* **2022**, DOI: 10.1016/j.ccl.2022.05.051.
- [9] Chen, H.; Zhang, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 11775.
- [10] Mo, Z.-Y.; Zhang, Y.-Z.; Huang, G.-B.; Wang, X.-Y.; Pan, Y.-M.; Tang, H.-T. *Adv. Synth. Catal.* **2020**, *362*, 2160.
- [11] Meng, X.; Xu, H.; Cao, X.; Cai, X. M.; Luo, J.; Wang, F.; Huang, S. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 6827.
- [12] Zhong, Q.; Zhao, Y.; Sheng, S.; Chen, J. *Synth. Commun.* **2020**, *50*, 161.
- [13] Terent'ev, A. O.; Mulina, O. M.; Pirogach, D. A.; Ilovaisky, A. I.; Syroeshkin, M. A.; Kapustina, N. I.; Nikishin, G. I. *Tetrahedron* **2017**, *73*, 6871.
- [14] Kim, H. S.; Lee, S. *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, *41*, 6951.
- [15] Kong, X.; Yu, K.; Chen, Q.; Xu, B. *Asian J. Org. Chem.* **2020**, *9*, 1760.
- [16] Zhang, X.; Lu, D.; Wang, Z. *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, *30*, 4284.
- [17] Yuan, Y.; Yu, Y.; Qiao, J.; Liu, P.; Yu, B.; Zhang, W.; Liu, H.; He, M.; Huang, Z.; Lei, A. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 11471.
- [18] Zhang, Y.-Z.; Mo, Z.-Y.; Wang, H.-S.; Wen, X.-A.; Tang, H.-T.; Pan, Y.-M. *Green Chem.* **2019**, *21*, 3807.
- [19] Mahanty, K.; Maiti, D.; Sarkar, S. D. *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 369.
- [20] Wen, J.; Shi, W.; Zhang, F.; Liu, D.; Tang, S.; Wang, H.; Lin, X.-M.; Lei, A. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 3131.
- [21] Lu, F.; Li, J.; Wang, T.; Li, Z.; Jiang, M.; Hu, X.; Pei, H.; Yuan, F.; Lu, L.; Lei, A. *Asian J. Org. Chem.* **2019**, *8*, 1838.
- [22] Jiang, M.; Yuan, Y.; Wang, T.; Xiong, Y.; Li, J.; Guo, H.; Lei, A. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 13852.
- [23] Xiao, H.-L.; Yang, C.-W.; Zhang, N.-T.; Zeng, C.-C.; Hu, L.-M.; Tian, H.-Y.; Daniel Little, R. *Tetrahedron* **2013**, *69*, 658.
- [24] Luo, Y.-C.; Pan, X.-J.; Yuan, G.-Q. *Tetrahedron* **2015**, *71*, 2119.
- [25] Qian, Peng.; Bi, M.; Su, J.; Zha, Z.; Wang, Z. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 4876.
- [26] Nikl, J.; Lips, S.; Schollmeyer, D.; Franke, R.; Waldvogel, S. R. *Chem.-Eur. J.* **2019**, *25*, 6891.
- [27] Sun, X.; Zhang, F.; Yan, K.; Feng, W.; Sun, X.; Yang, J.; Wen, J. *Adv. Synth. Catal.* **2021**, *363*, 3485.
- [28] Salmas, R. E.; Seeman, P.; Aksoydan, B.; Erol, I.; Kantarcioglu, I.; Stein, M.; Yurtsever, M.; Durdagi, S. *ACS Chem. Neurosci.* **2017**, *8*, 1404.
- [29] Nugent, T. C.; El-Shazly, M. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 753.
- [30] Gu, Q.; Wang, X.; Liu, X.; Wu, G.; Xie, Y.; Shao, Y.; Zhao, Y.; Zeng, X. *Org. Biomol. Chem.* **2021**, *19*, 8295.
- [31] Yuan, Y.; Cao, Y.; Lin, Y.; Li, Y.; Huang, Z.; Lei, A. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 10871.
- [32] He, T. J.; Zhong, W. Q.; Huang, J. M. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 2735.
- [33] Wei, W.-J.; Zhong, Y.-J.; Feng, Y.-F.; Gao, L.; Tang, H.-T.; Pan, Y.-M.; Ma, X.-L.; Mo, Z.-Y. *Adv. Synth. Catal.* **2021**, *364*, 726.
- [34] Pan, X.; Gao, J.; Yuan, G. *Tetrahedron* **2015**, *71*, 5525.
- [35] Zheng, M.; Yuan, X.; Cui, Y.; Qiu, J.; Li, G.; Guo, K. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 7784.
- [36] Yavari, I.; Shaabanzadeh, S. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 464.
- [37] Yu, M.; Wang, H.; Gao, Y.; Bu, F.; Cong, H.; Lei, A. *Cell Rep. Phys. Sci.* **2021**, *2*, 100476.
- [38] Luo, X.; Wang, S.; Lei, A. *Adv. Synth. Catal.* **2022**, *364*, 1016.

(Cheng, F.)