

β -萘酚 α 位反应的研究进展

刘 静[†] 陈锦涛[†] 刘婷婷 刘 佳 曾要富*

(南华大学衡阳医学院 药学院 湖南衡阳 421000)

摘要 β -萘酚是有机合成中一种重要的合成子, 其 α 位化学性质活泼, 可参与多种化学反应, 受到了化学家的广泛关注. β -萘酚的 α 位可以发生多种化学转化, 如烷基化、芳基化、环化、胺化和卤化等, 利用这些化学反应可以构建结构多样化且具有不同生物活性的萘酚衍生物. 这些萘酚衍生物既可以作为天然活性药物的关键骨架, 也可以用于制备化学合成中的重要中间体. 基于近年来 β -萘酚 α 位的化学反应层出不穷, 主要从 β -萘酚 α 位碳-碳键和碳-杂键(C—N, C—O, C—X, C—S, C—P)的构建来对 β -萘酚 α 位的相关反应进行了综述.

关键词 β -萘酚; α 位; 碳-碳键; 碳-杂键

Recent Advances in the Reactions of β -Naphthol at α -Position

Liu, Jing[†] Chen, Jintao[†] Liu, Tingting Liu, Jia Zeng, Yaofu*

(School of Pharmaceutical Science, Hengyang Medical School, University of South China, Hengyang, Hunan 421000)

Abstract β -Naphthol is an important synthon in organic synthesis and can participate in various chemical reactions due to its active chemical property at α -site, which has attracted a great attention from chemists. β -Naphthol can undergo various chemical transformations at α -position, such as alkylation, arylation, cyclization, amination, halogenation and so on, which can be used to construct structurally diverse naphthol derivatives with various biological activities. These naphthol derivatives can be used not only as the privileged skeletons of natural active drugs, but also as the building blocks for the preparation of the important intermediates in chemical synthesis. In recent years, chemical reactions based on β -naphthol at α -site have emerged one after another. The reactions of β -naphthol at α -position are reviewed from the aspects of C—C, C—N, C—O, C—X, C—S, C—P bond constructions and so on.

Keywords β -naphthol; α -position; C—C bond; C—X bond

β -萘酚是有机合成中一种重要的合成子, 其 α 位化学性质活泼, 可参与多种化学反应, 生成的 β -萘酚衍生物在许多领域具有广泛应用. 例如由 β -萘酚制备的氨基烷基萘酚具有抗菌、降压等作用^[1-6], 萘并吡喃或萘并呋喃是多种活性物质的重要骨架^[7]; 联二萘酚可作为手性配体^[8-10]; 芳基硫醚^[11-13]、芳基胺类^[14-15]以及氟化萘酚^[16-17]等也在各个领域具有广泛的应用. 因此, 对 β -萘酚 α 位进行结构修饰来合成有用的衍生物一直以来都是被广泛研究的课题之一.

在早期的有机合成方法中, β -萘酚 α 位的结构修饰通常采用钒、铬和铁等过渡金属催化的偶联反应构建重要分子骨架, 但金属催化体系常具有毒性大、容易造成环境污染等缺点^[18-22]. 近年来, 随着原子经济和绿色化

学等理念的提出, 人们致力于寻找和开发各种高效新颖、简单环保的合成方法, 例如 Brønsted 酸、可见光等催化的无金属反应体系^[18-20,23]. 此外, 一锅法多组分反应因具有原子利用率高等优势也受到了极大的关注^[24].

β -萘酚的 α 位可以发生多种不同类型的化学反应, 例如不对称偶联反应合成手性配体、傅克反应构建新的 C—C 键及多组分反应合成新的杂环化合物等^[24-26]. 本文主要根据 β -萘酚 α 位的成键类型对其发生的化学反应进行分类, 成键类型主要包括碳-碳键和碳-杂键两大类. 其中, 在碳-碳键的构建方法中, 又分为烷基化反应、芳基化反应和烯基化反应; 碳-杂键的构建包括碳-氮键、碳-氧(硫、硒)键、碳-卤键和碳-磷键的构建.

* Corresponding author. E-mail: zengyf@usc.edu.cn

Received July 7, 2022; revised August 22, 2022; published online October 14, 2022.

Project supported by the Undergraduate Training Programs for Innovative and Entrepreneurship in Hunan Province (Nos. S202210555288, S202110555254) and the Innovation and Entrepreneurship for College Students of University of South China (No. X202210555181).

湖南省大学生创新创业课题(Nos. S202210555288, S202110555254)和南华大学大学生创新创业课题(No. X202210555181)资助项目.

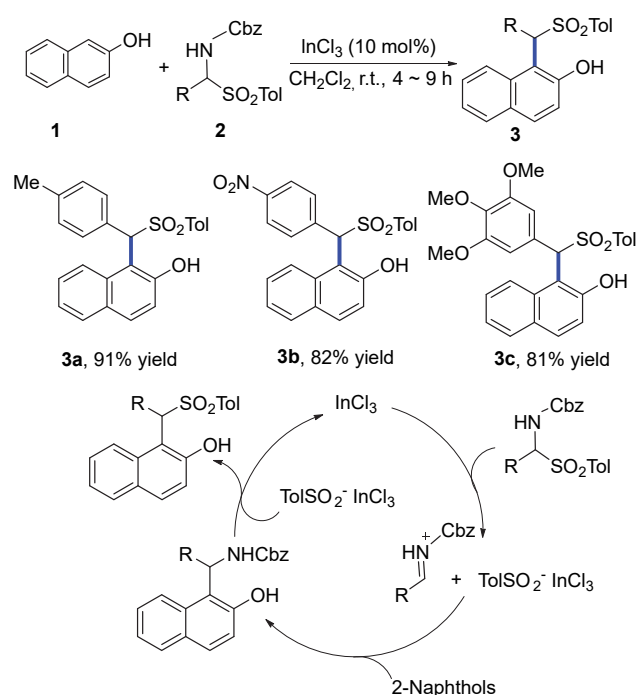
[†] 共同第一作者(These authors contributed equally to this work).

1 β -萘酚 α 位碳-碳键的构建

1.1 烷基化反应

1.1.1 β -萘酚的 Friedel-Crafts 烷基化反应

通过 Friedel-Crafts 反应对 β -萘酚进行烷基化是实现 C—C 键构建的主要方法之一. Das 课题组^[27]报道了 β -萘酚与 α -氨基磺发生 Friedel-Crafts 反应生成磺酰基衍生物(Scheme 1). 在反应中, α -氨基磺在 Lewis 酸中可转化为 N -酰亚胺离子, 萘酚可先与之反应生成氨基中间体, 随后在催化剂的作用下, 磺酰基取代氨基得到 β -萘酚烷基化产物. 该反应具有较好的底物适用性, 不同官能团如卤素、乙醚和硝基等取代苯环的 N -苄氧羰基氨基磺都能很好地参与反应.

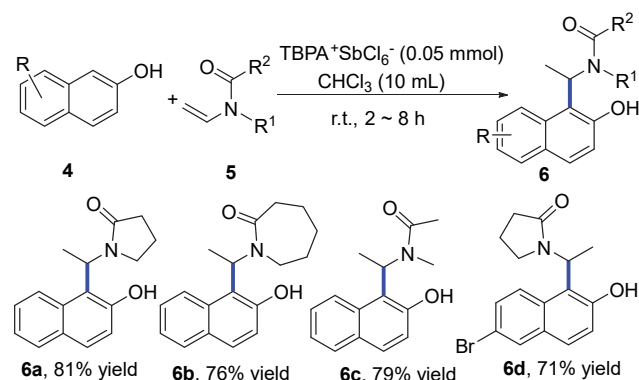


图式 1 β -萘酚与 α -氨基磺的 Friedel-Crafts 反应

Scheme 1 Friedel-Crafts reaction of β -naphthols with α -amino-sulfones

富电子烯烃也是很好的烷基化试剂, 2014 年霍聪德课题组^[28]使用非金属的自由基阳离子 3-(4-溴苯基)-六氯铈酸铵(TBPA⁺•SbCl₆⁻)为催化剂, 实现了烯胺或烯醚与 β -萘酚新型的区选择性的 Friedel-Crafts 烷基化反应(Scheme 2). 该反应体系具有较好的底物适用性, 烯胺、不同的氮杂环或无环烯酰胺均能较好地进行反应; 不同官能团取代的 β -萘酚也都能顺利实现烷基化, 且没有生成 β -萘酚的 O -烷基化的副产物. 2019 年, 周永波课题组^[29]也报道了 β -萘酚与烯烃的选择性烷基化, 该反应使用 Brønsted 酸亚磷酸活化萘酚, 同时使烯烃形成碳鎓离子中间体, 实现亲电加成, 该体系具有较好的区域选择

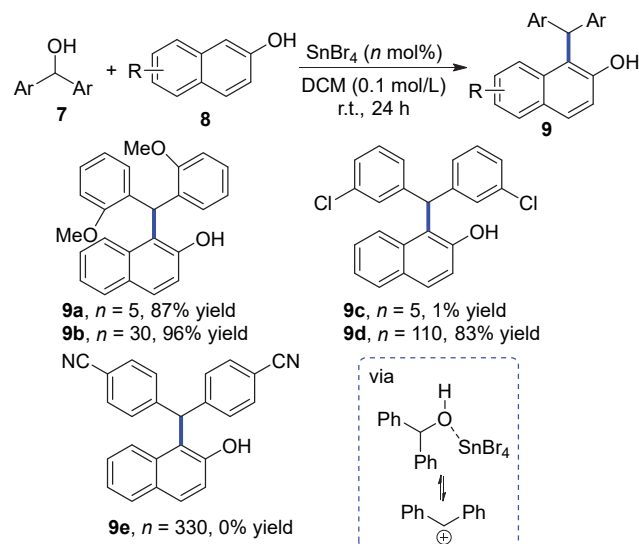
性, 官能团耐受性好.



图式 2 β -萘酚与烯胺的 Friedel-Crafts 烷基化反应

Scheme 2 Friedel-Crafts alkylation of β -naphthols with enamines

此外, 2016 年 Nakata 课题组^[30]开发了 SnBr₄ 催化的二芳基甲醇与 β -萘酚衍生物的 Friedel-Crafts 型脱水烷基化的反应(Scheme 3). 催化剂 SnBr₄ 通过与二苯基甲醇中羟基氧配位活化, 形成二苯基阳离子中间体后与 β -萘酚发生反应. 该反应条件温和, 相对于传统的烷基化方法更加环保. 根据起始材料的电子性质调整 SnBr₄ 的量, 对于吸电子基团取代(比如氯)的二芳基甲醇, 需要加入等物质的量的 SnBr₄ 才能以较高的产率获得烷基化的产物. 但是, 对于强吸电子基如氰基取代的底物, 即使将 SnBr₄ 的量增加到 3 倍, 该反应仍不发生. 可能的原因是由于其吸电子作用太强, 不利于阳离子中间体形成.



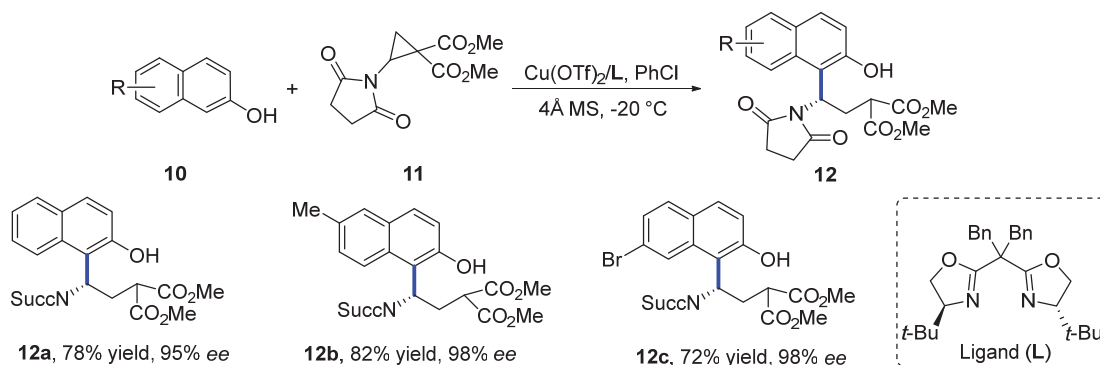
图式 3 β -萘酚与二芳基甲醇的 Friedel-Crafts 型脱水烷基化反应

Scheme 3 Friedel-Crafts type dehydrative alkylation of β -naphthols with diarylmethanols

β -萘酚通过不对称烷基化特别是 aza-Friedel-Crafts 反应可构建一系列手性氨基萘酚, 其衍生物可以作为良好的手性助剂或配体等, 还具有抗菌及降血压等多种生物活性, 也用作各种药物的前体, 如艾滋病病毒(HIV)蛋白酶抑制剂等^[1-6], 具有广泛的应用, 因此, 近年, 高对映选择性的氨基萘酚衍生物的制备引起了较大关注. 2018 年, 郭海明课题组^[1]报道了 $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ 为催化剂的 β -萘酚与 Donor-Acceptor 氨基环丙烷的不对称 Friedel-Crafts 反应, 制备 α 位萘酚取代的 γ -氨基酸类似物 (Scheme 4).

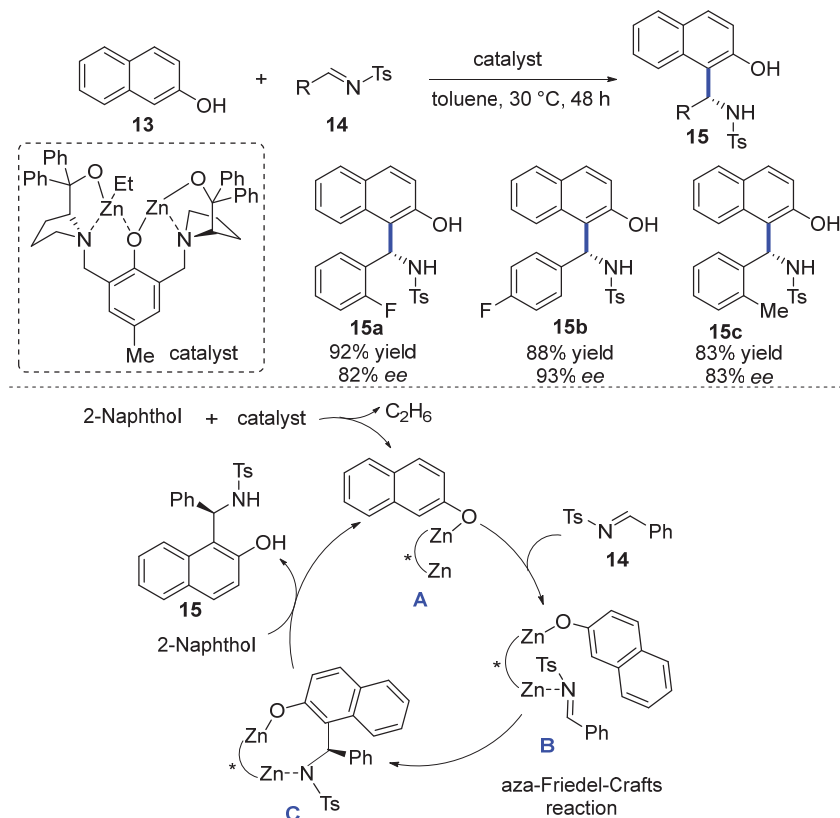
β -萘酚与亚胺的 aza-Friedel-Crafts 反应具有高对映

选择性, 该类反应一般使用双功能催化剂^[2-5], 为含氮手性氨基萘酚的制备提供了较简单高效的途径. 例如, 利用双核锌配合物催化可实现 β -萘酚与缺电子亚胺的 aza-Friedel-Crafts 反应^[2], 构建具有光学活性的 Betti 碱衍生物 (Scheme 5). 不同电子性质基团取代的亚胺以及叔丁氧羰基亚胺均能较好地参与反应. 机理研究表明, 双锌配合物首先脱去乙基后与 β -萘酚配位形成中间体 **A**, 随后亚胺与该配合物配合形成中间体 **B**, **B** 发生分子内的 Friedel-Crafts 烷基化反应生成中间体 **C**, 最后与新的 β -萘酚发生质子交换释放产物. 2015 年, Pedro 课题组^[3]利用 9-*O*-苯甲酰化铜胺作为双功能催化剂, 实现了



图式 4 β -萘酚与氨基环丙烷的不对称 Friedel-Crafts 反应

Scheme 4 Asymmetric Friedel-Crafts reaction of β -naphthols with aminocyclopropanes



图式 5 双核锌配合物催化 β -萘酚与亚胺的 aza-Friedel-Crafts 反应

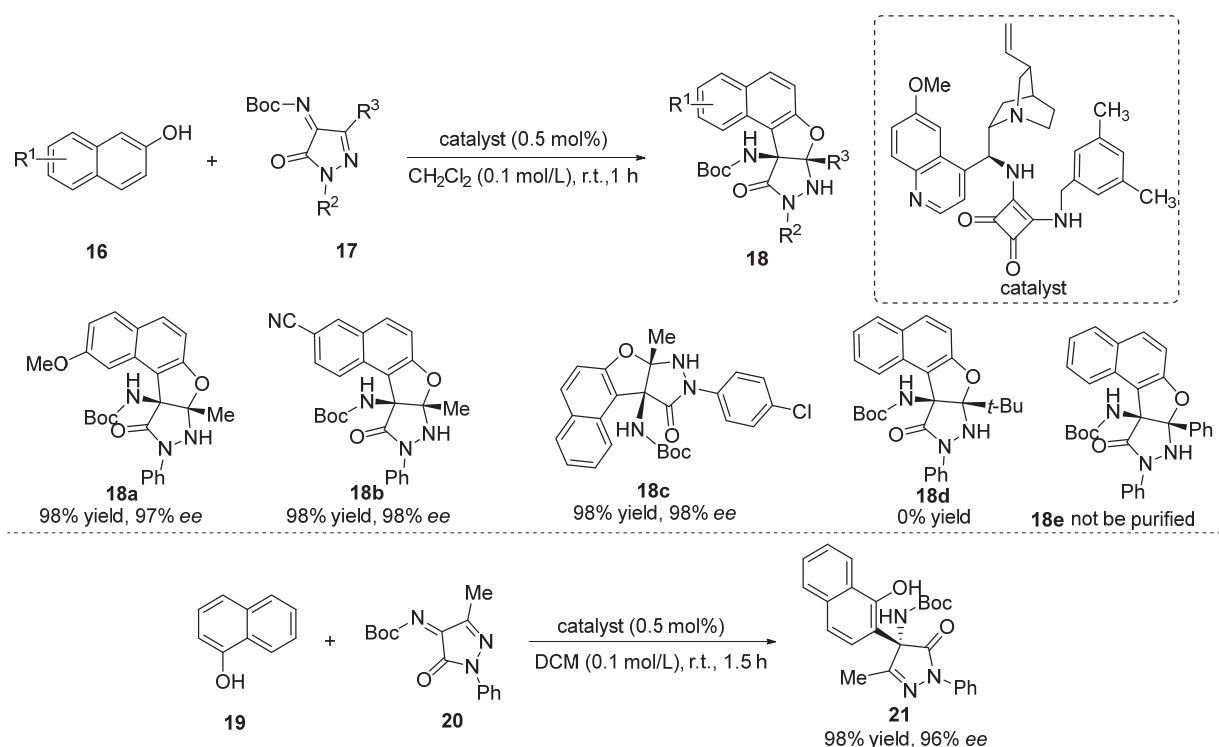
Scheme 5 Aza-Friedel-Crafts reaction of β -naphthols with imines catalyzed by a binuclear zinc complex

β -萘酚与环亚胺结构的对映选择性 aza-Friedel-Crafts 反应.

此外, 有机酸双官能团金鸡纳芳酰胺是这类反应中常用的双功能催化剂. 2017 年 Enders 课题组^[4]将其用于 β -萘酚与吡唑啉酮亚胺类化合物的不对称 aza-Friedel-Crafts/N,O-缩醛化反应(Scheme 6), 以高立体选择性构建了呋喃萘并吡唑啉酮衍生物. 不同基团如甲氧基、氰基或卤原子取代的 β -萘酚以及 N-1 位被不同芳基取代的 *N*-Boc 酮亚胺都能很好地参与反应; 但 C-3 位有叔丁基的 *N*-Boc 酮亚胺不适用, 可能原因是叔丁基具有较高的

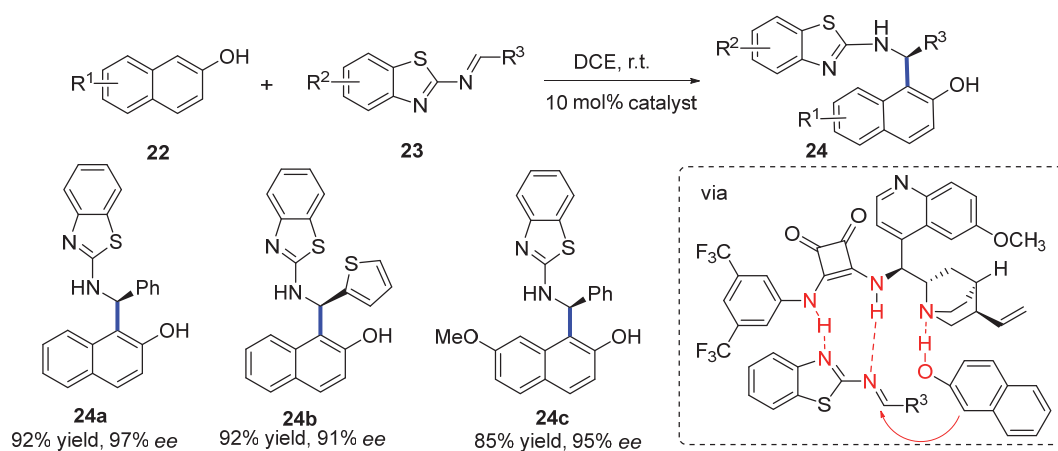
空间位阻.

2021 年, 王立新课题组^[5]报道了类似的芳酰胺催化 β -萘酚和苯并噻唑胺之间的对映选择性 aza-Friedel-Crafts 反应(Scheme 7), 成功有效地制备了一系列具有潜在驱虫等生物活性的手性 2'-氨基苯并噻唑甲基萘酚. 对于反应机理, 作者提出芳酰胺类有机催化剂能在其两个 NH 基团和苯并噻唑亚胺中的两个 N 原子之间产生双氢键作用, 碱性噻唑激活酸性 β -萘酚, 进攻苯并噻唑亚胺的缺电子碳氮双键, 通过过渡态形成具有优异对映选择性产物.



图式 6 β -萘酚与吡唑啉酮亚胺类化合物的不对称 aza-Friedel-Crafts/N,O-缩醛化反应

Scheme 6 Asymmetric aza-Friedel-Crafts/N,O-acetalization of β -naphthols with pyrazolinone ketimines



图式 7 β -萘酚与苯并噻唑胺的 aza-Friedel-Crafts 反应

Scheme 7 Aza-Friedel-Crafts reaction of β -naphthols with benzothiazolamides

1.1.2 β -萘酚的多组分反应

1-酰胺烷基-2-萘酚在生物、药理、工业和合成方面的应用广泛, 酰胺通过水解可以很容易地转化为具有重要生物学意义的氨基烷基萘酚^[6,31-32], 通过多组分反应(MCR)制备酰胺烷基萘酚是一种对环境友好且简单有效的合成方法, 具有合成步骤少、反应时间短及副产物少等优点^[6].

Khazaei 课题组^[32]用廉价低毒的三氯-1,3,5-三嗪烷-2,4,6-三酮(TCCA)和 1,3-二氯-5,5-二甲基海因(DCDMH)作为催化剂, 实现了 β -萘酚、芳香醛和取代酰胺三组分底物在无溶剂的条件下制备酰胺烷基萘酚的反应(Scheme 8). 吸电子基团和给电子基团取代的芳醛都能顺利参与反应, 但含有吸电子基团的底物产率偏低. 经过实验研究, 作者提出了可能的反应机制, 首先芳醛上氧原子进攻催化剂氮杂环上的氯原子形成中间体 **A**, β -萘酚与 **A** 反应形成中间体 **B**, 中间体 **B** 又经过互变异构后生成 **C**, **C** 受到酰胺氮原子上电子的进攻, 脱去氯原子和一分子水后得到目标产物.

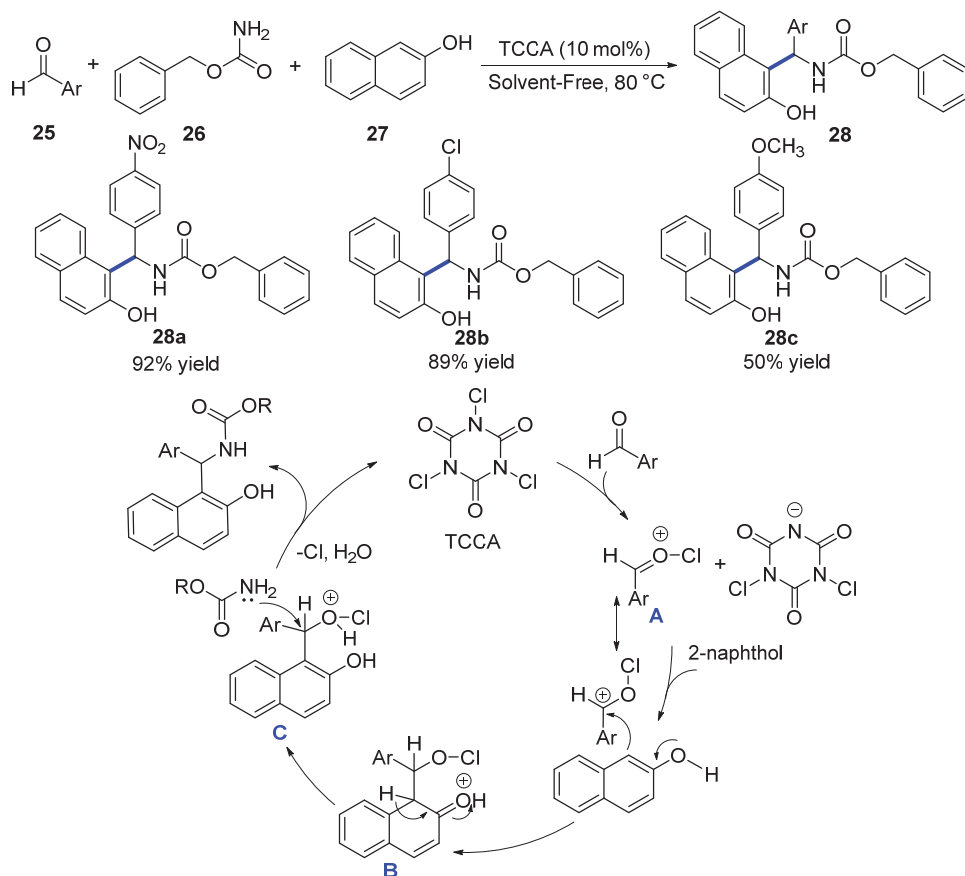
同样的, Ghorbani-Choghamarani 课题组^[33]和巩凯课题组^[34]也分别相继使用三聚氰胺- Br_3 和 β -环糊精-丁烷磺酸等催化剂完成了该反应, 顺利构建 1-酰胺烷基-2-

萘酚及其衍生物. 2020 年 Kiyani 课题组^[35]报道了己二酸作为催化剂也能高效地催化该反应的进行, 与其它类型的催化剂相比, 己二酸具有绿色、反应时间短及收率高的优点, 且无需其它条件如微波或超声波等辅助催化.

此外, β -萘酚通过多组分反应也可以直接构建各种具有生物活性的杂环化合物^[24,36], 如萘噻嗪类衍生物等. 2018 年, Salunkhe 课题组^[36]报道了在十二烷基硫酸钠水溶液(SDS)胶束介质中, 三氟乙酸铁催化的萘酚、甲醛和苯胺的多组分反应, 构建了萘[1,3]噻嗪化合物(Scheme 9).

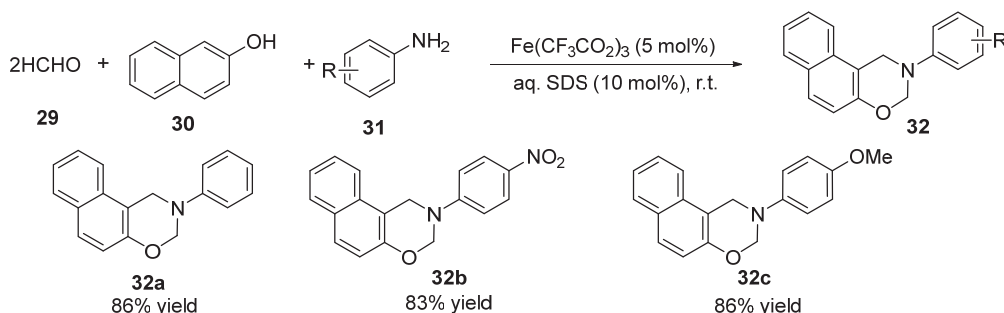
1.1.3 其它类型的烷基化反应

含吡啶基团的酚类物质具有一定的生物活性. 2013 年, 敬林海课题组^[37]报道了 β -萘酚与芳烃磺酰基吡啶的对映选择性 Michael 加成(Scheme 10). 该反应以含硫脲基团的奎尼丁衍生物作为双功能催化剂, 通过氢键作用使底物形成双功能过渡态而完成反应. 该反应具有较广的底物适用范围, R^1 为芳基时, 无论是吸电子基团还是给电子基团取代的底物均能很好地耐受; 但 R^1 为烷基取代时, 反应的对映选择性较差. 吡啶环的 2 位取代基 R 为 H 原子时, 反应的对映选择性很低. 此外, 2020 年, 石枫课题组^[38]也报道了在手性磷酸(CPA)的催



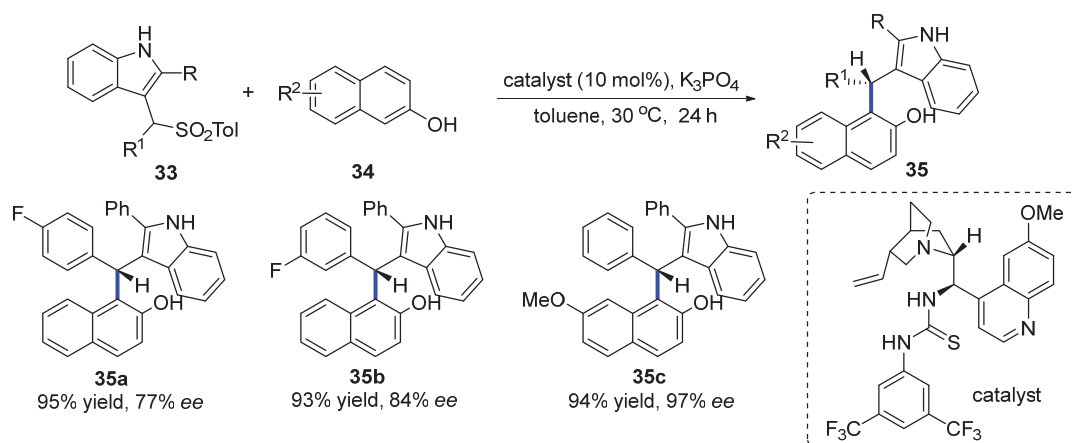
图式 8 TCCA 催化的三组分反应合成酰胺烷基萘酚

Scheme 8 Synthesis of 1-carbamato-alkyl-2-naphthols via three-component reaction catalyzed by TCCA



图式 9 三氟乙酸铁催化的萘酚、甲醛和苯胺的多组分反应

Scheme 9 Iron trifluoroacetate catalyzed multicomponent reaction of naphthols, formaldehydes and anilines

图式 10 β -萘酚与芳烃磺酰基烷基吲哚的 Michael 加成反应Scheme 10 Michael addition reaction of β -naphthols with arenesulfonylalkylindoles

化作用下 3-取代的 2-吲哚甲醇与 β -萘酚的不对称取代反应, 以中等至高对映选择性获得了类似的产物。

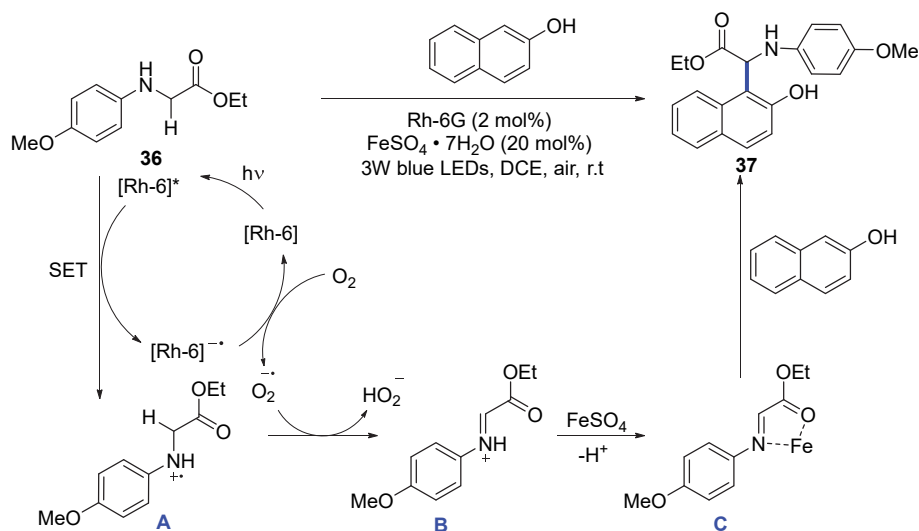
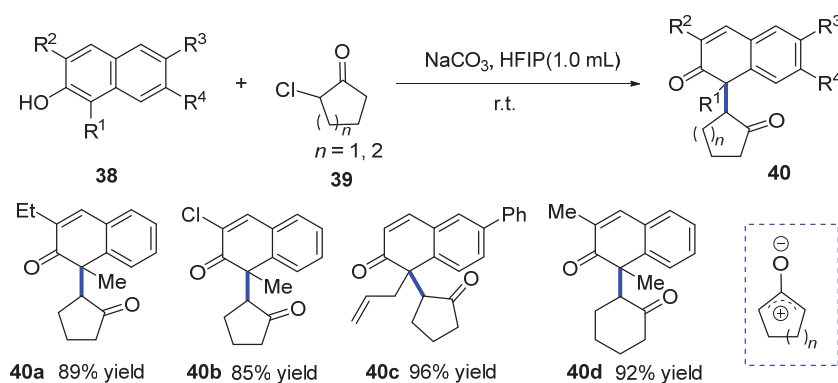
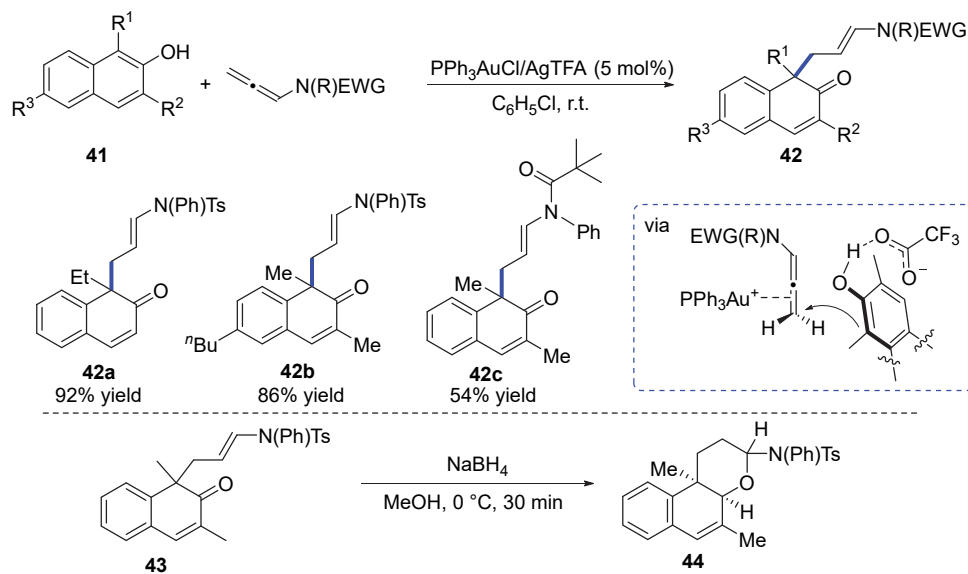
交叉偶联是构建碳-碳键和碳-杂键的重要途径, 同时具有位置选择性好等优点, 可见光催化的反应因具有温和、无污染等优点而受到广泛关注。李瀛课题组^[21]报道了使用有机染料 Rh-6G 作为光催化剂的 β -萘酚与甘氨酸衍生物的直接氧化脱氢偶联反应(Scheme 11)。该反应避免了过渡金属的使用, 且具有广泛的适用性, 不同电性基团取代的甘氨酸酯或 β -萘酚均能很好地耐受, 酚、三甲氧基苯和吡咯也是合适的底物。该反应可能的机理如下: 激发态的光催化剂[Rh-6G]*首先接受甘氨酸酯的一个电子形成[Rh-6G]⁻, 甘氨酸酯失去一个电子转变成阳离子中间体 A; 在氧气的作用下, [Rh-6G]⁻失去一个电子重新生成光催化剂; 得到电子的氧自由基负离子从 A 中获得质子使其生成亚胺离子 B, 随后 B 失去一个质子并与亚铁离子配位形成中间 C, 最后与 β -萘酚反应得到产物。除此之外, 该课题组^[22]在此研究基础上, 调整反应条件, 还实现了光催化的 β -萘酚的氧化脱氢偶联/环化串联反应, 得到了 1,3-苯并噁嗪。

近年来被广泛研究的不对称去芳构化反应(CADA)是形成新的碳-碳键的有效手段。 β -萘酚去芳构化可构

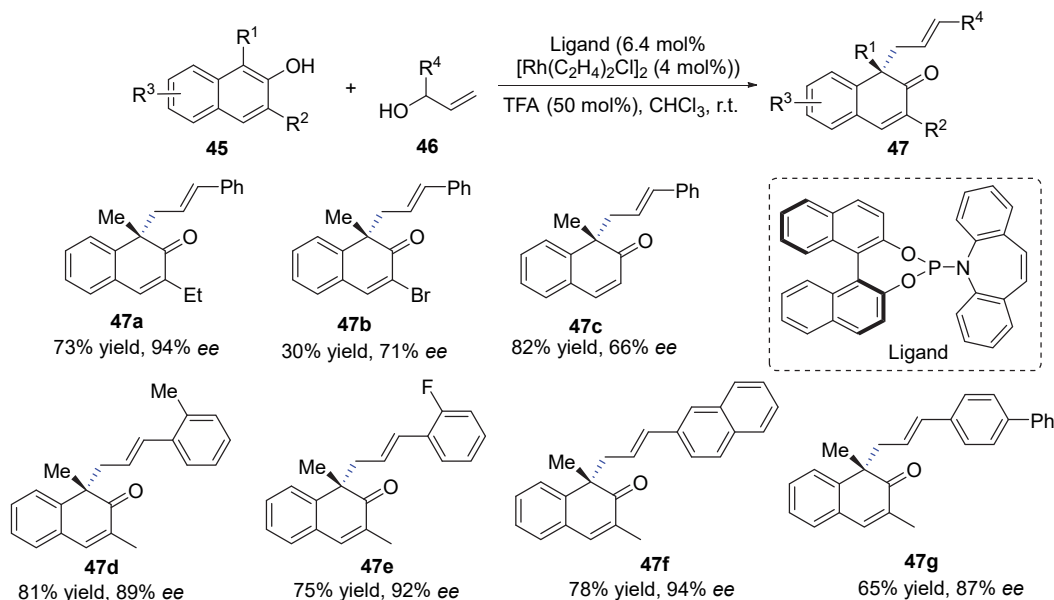
建许多活性分子中的萘酮骨架^[39-41], 探索具有高位点选择性和立体选择性的 β -萘酚 α 位的去芳构化反应具有重要意义。

2018 年, 邵志会课题组^[42]报道了 2-氯环戊酮或 2-氯环己酮产生氧烯丙基阳离子作为亲电试剂对 β -萘酚的去芳构化反应(Scheme 12), 在无催化剂的温和反应体系中, 成功构建了 α -全碳季碳中心的 2-(2-氧代环烷基)环烷基二酮。2-氯环己酮也是很好地生成氧-烯丙基阳离子的前体化合物, 但遗憾的是, 无环的 2-卤代酮不是合适的底物。

同时, Bandini 课题组^[39]报道了 PPh₃AuTFA 催化 β -萘酚与联烯胺分子间缩合实现 β -萘酚的去芳构化 1 位烯丙基化反应, 构建了 1-烯丙基萘-2(1*H*)-酮(Scheme 13)。机理上, 作者认为该反应是 π -酸和 Lewis 碱协同催化的结果, 除金属中心对丙烯基亲电激活作用外, CF₃CO₂⁻阴离子对萘酚也具有活化作用。在硼氢化钠的作用下, 所得产物可进行环化构建萘并吡喃衍生物 44。此外, 杨尚东课题组^[40]利用钼和铜化合物的协同催化, 以较好的化学选择性和官能团耐受性, 也实现了 β -萘酚的烯丙基化反应, 与之不同的是, 该反应是使用烯丙基底物作为烯丙基的来源。

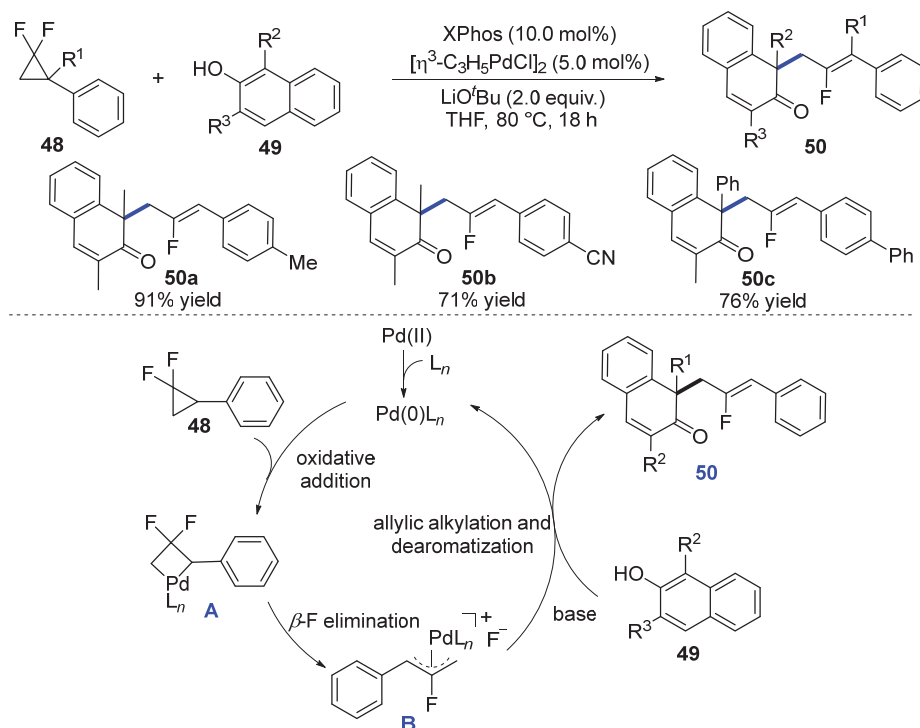
图式 11 光催化的 β -萘酚与甘氨酸衍生物的氧化脱氢偶联反应Scheme 11 Photocatalytic oxidative dehydrogenation coupling reaction of β -naphthols with glycine derivatives图式 12 2-氯环戊酮或 2-氯环己酮对 β -萘酚的去芳构化反应Scheme 12 Dearomatic reaction of β -naphthols with 2-chlorocyclopentanone or 2-chlorocyclohexanone图式 13 β -萘酚的去芳构化烯丙基化反应Scheme 13 Dearomatic allylation reaction of β -naphthols

2019 年游书力课题组^[43]报道了过渡金属铑催化的 β -萘酚与芳基乙烯基甲醇的去芳构化不对称烯丙基反应(Scheme 14), 以良好的产率和优异的对映选择性得到了带有全碳取代的季碳立体中心的 β -萘酮化合物. 在该反应中, 作者发现 β -萘酚 3-位取代基的引入有利于反应对映选择性的控制, 当 3-位没有取代基时对映选择性明显下降.



图式 14 铑催化的 β -萘酚与芳基乙烯基甲醇的去芳构化不对称烯丙基反应

Scheme 14 Rhodium-catalyzed asymmetric allylic dearomatization of β -naphthols with aryl vinyl methanol



图式 15 钯催化 β -萘酚与偕二氟环丙烷的烯丙基烷基化去芳构化反应

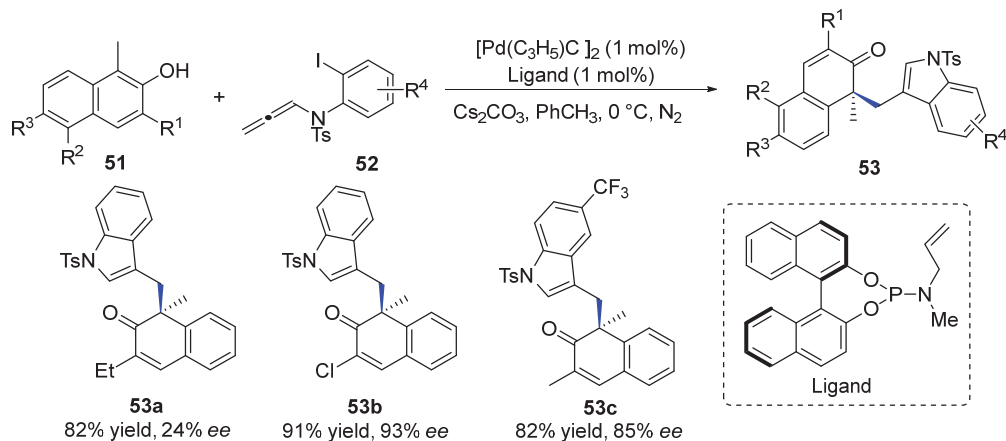
Scheme 15 Palladium-catalyzed allylic alkylation dearomatization of β -naphthol with *gem*-difluorinated cyclopropanes

与此同时, 郭海明课题组^[45]也报道了钯催化 β -萘酚的不对称多米诺 Heck/脱芳构化反应(Scheme 16), 该方法通过使用 β -萘酚作为前手性亲核试剂, 捕获 N -(2-碘苯基)丙烯酰胺生成的吡啶稠合的烯丙基钯中间体而完成反应, 为合成手性吡啶类骨架提供了一种新的策略.

2020 年游书力课题组^[46]报道了金催化 β -萘酚衍生

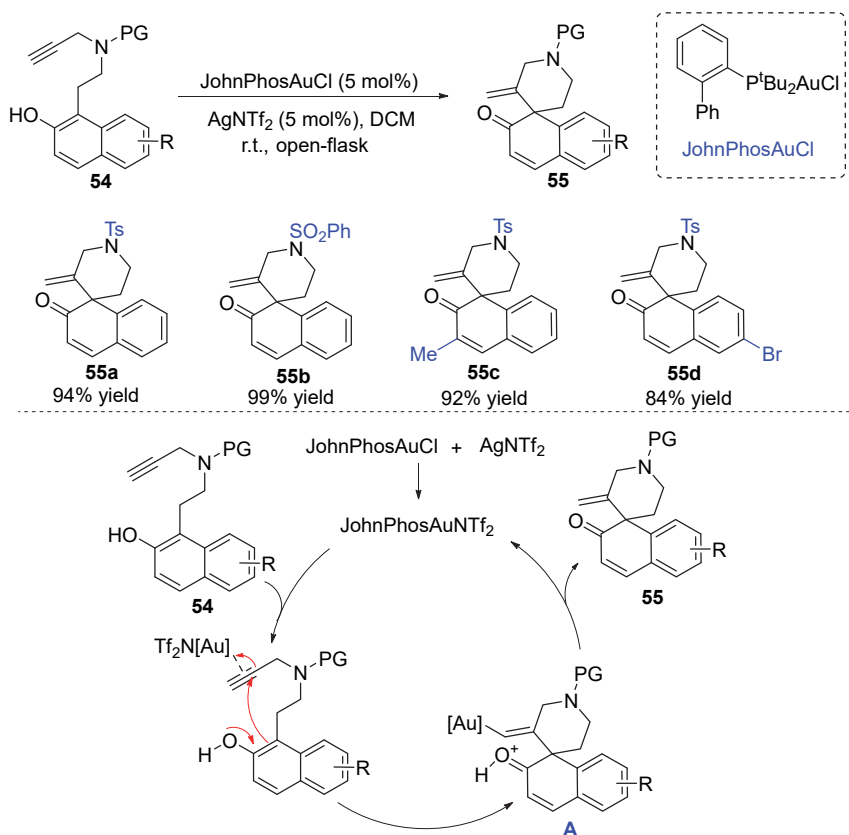
物与炔基的分子内去芳构化氢烷基化反应(Scheme 17), 成功构建了螺萘酮骨架. 对于反应机理, 作者提出反应首先通过借助 AgNTf_2 生成的阳离子金配合物活化侧链碳碳叁键, 随后在萘酚 α 位发生去芳构化环化得到中间体 $\mathbf{A}$, 最后质子解脱去金复合物得到目标产物.

2021 年, Singh 课题组^[41]首次报道了利用手性铜配合物催化 β -萘酚的去芳构化立体选择性炔丙基反应



图式 16 钯催化 β -萘酚的不对称多米诺 Heck/脱芳构化反应

Scheme 16 Palladium-catalyzed asymmetric domino Heck/dearomatization reaction of β -naphthols



图式 17 金催化 β -萘酚与炔基的分子内去芳构化氢烷基化反应

Scheme 17 Gold-catalyzed intramolecular dearomatization reaction of β -naphthols via hydroalkylation process

(Scheme 18). 该反应的化学选择性取决于 β -萘酚 α 位的取代基团, 当 α 位为烷基和烯丙基时, 能顺利实现 C -丙炔基化; 但若为羰基或羧基时则会发生酚羟基的 O -烷基化产物. 此外, 甲氧基或卤原子等取代的芳基丙炔以及杂芳基丙炔底物对反应都能耐受, 以高对映选择性和高产率得到去芳构化炔丙基产物.

1.2 β -萘酚的芳基化反应

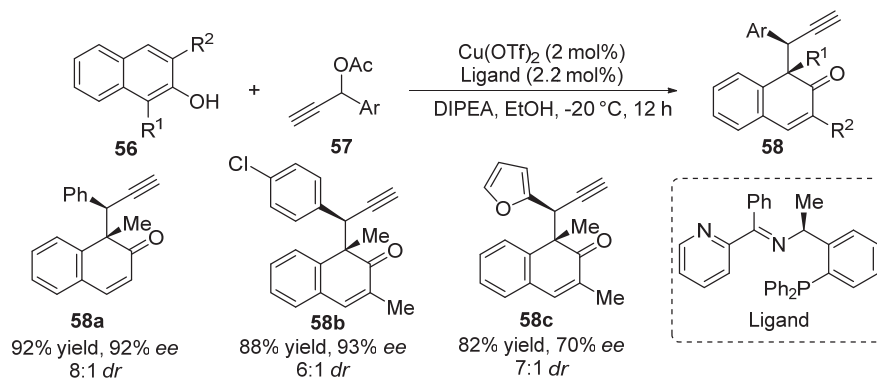
联芳基化合物中由于联芳 $C-C$ 键旋转受阻而表现出轴手性, 由 β -萘酚构建的轴手性联芳基化合物具有十分广泛的应用^[23], 如 1,1'-联二萘酚(BINOL)及其衍生物是不对称氧化、还原及环氧化等多种不对称反应中良好的手性配体或催化剂^[8-10]; 此外, 也可用于构建手性荧光探针以及许多药物的关键骨架^[47]. 但传统的合成方法常具有需使用过渡金属催化等缺点, 因此, 寻找温和环保且简单高效的方法得到高对映选择性的联芳基化合物具有重要意义, 近年来在此方面的研究工作有较为突出的进展.

2016 年, 王利民课题组^[48]报道了 $Cu(OTf)_2$ 催化的

二芳基碘鎓盐对 β -萘酚的选择性芳基化(Scheme 19). 2019 年, Kalek 课题组^[49]报道了在碳酸钠的促进下, 2-萘酚与二芳基碘鎓盐的偶联反应. 值得一提的是, 反应无需使用过渡金属催化, 且更为环保经济. 密度泛函理论(DFT)计算表明低极性溶剂以及不溶性无机碱的使用是实现该芳基化反应的高选择性及避免产生氧芳基化副产物的关键因素.

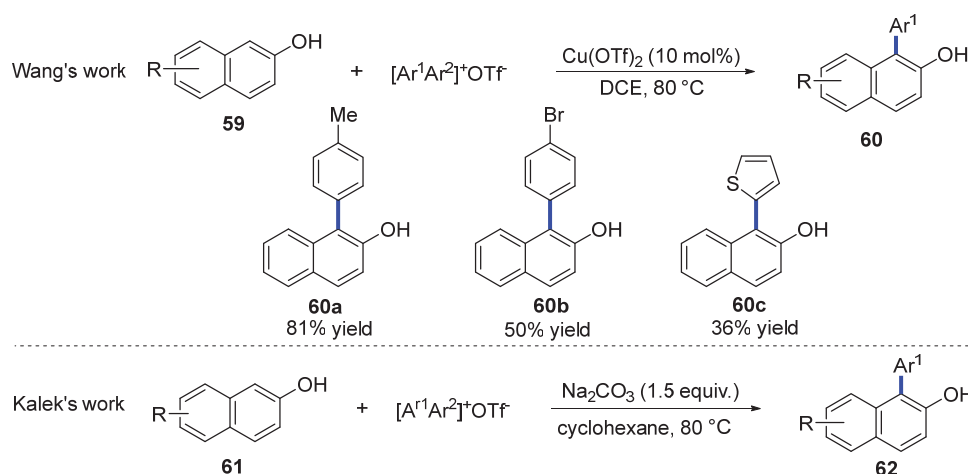
与此同时, Pappo 课题组^[50]报道了选择性驱动催化剂钴配合物介导的富电子苯酚和 β -萘酚的氧化交叉偶联(Scheme 20), 由于两种酚在六氟异丙醇(HFIP)溶剂中对该催化剂的结合能力不同而表现出高的化学选择性, 水是唯一的副产物. 基于机理研究实验, 他们提出了可能的氧化偶联机制, 首先钴配合物在溶剂中形成超氧钴配合物, 再与 β -萘酚羟基结合后争夺苯酚羟基上质子, 形成复合物 **A** 以及苯氧自由基, 复合物 **A** 经过连续的质子偶合-电子转移(PCET)过程, 形成萘氧自由基 **B**, 随后经萘氧自由基与苯氧自由基偶联得到目标产物.

为遵循绿色化学理念, 近年来光催化或无金属参与的反应体系因具有毒性低、使用寿命长及环境友好的优



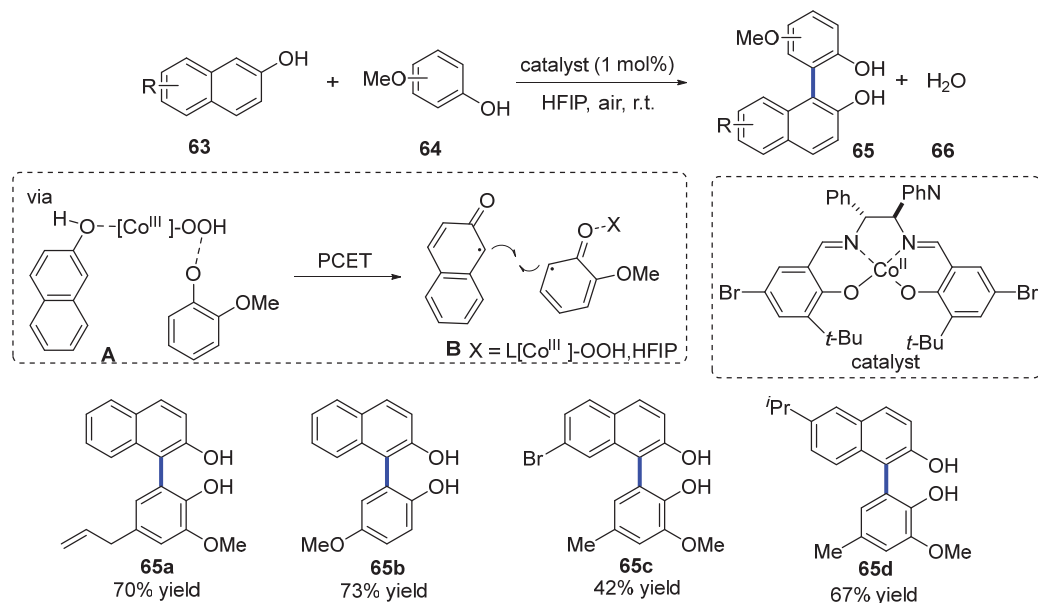
图式 18 铜催化的 β -萘酚去芳构化立体选择性的炔丙基反应

Scheme 18 Copper-catalyzed stereoselective propargylic dearomatization of β -naphthols



图式 19 二芳基碘鎓盐对 β -萘酚的芳基化反应

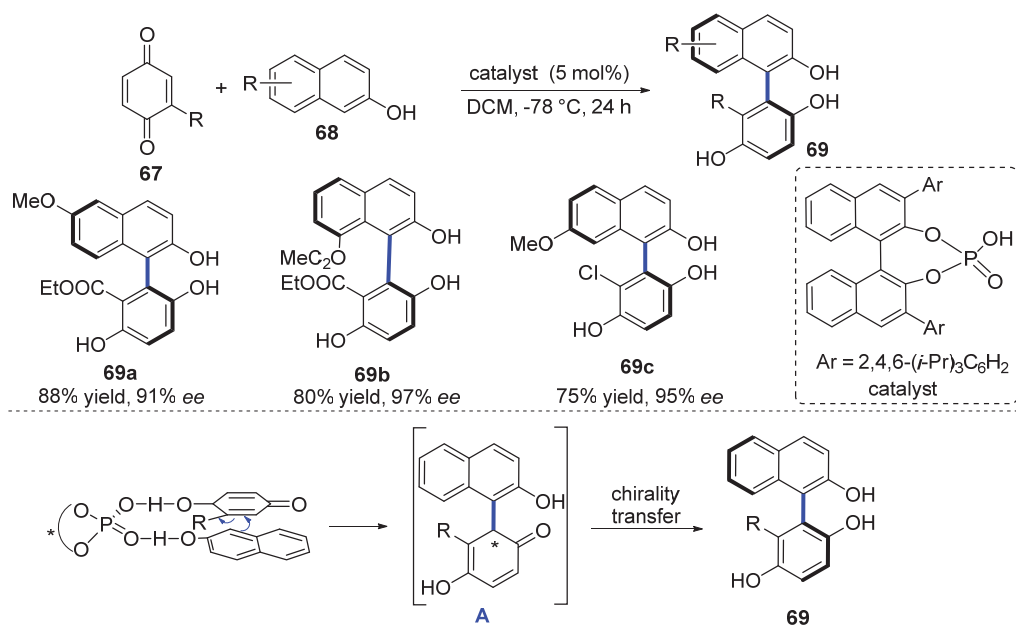
Scheme 19 Arylation of β -naphthols with diaryliodonium salts

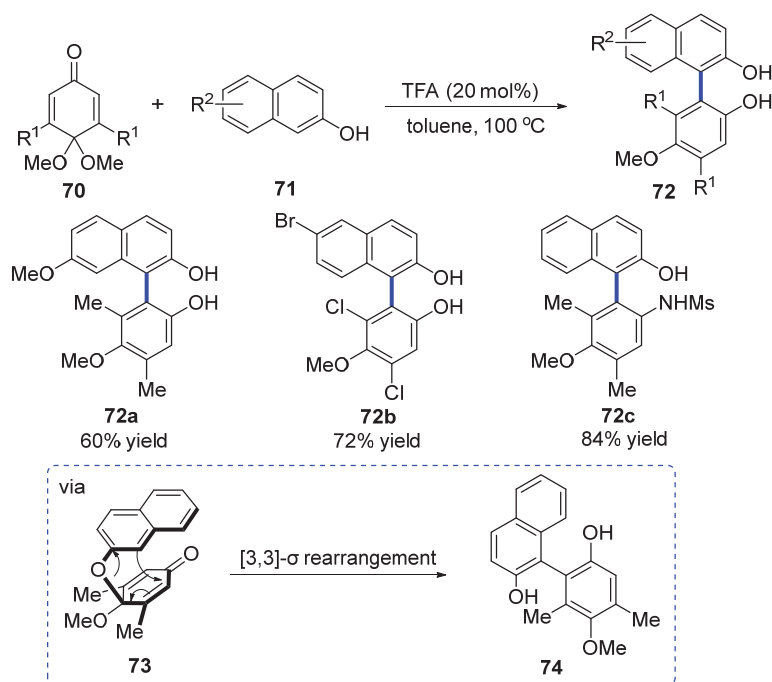
图式 20 富电子苯酚和 β -萘酚的氧化交叉偶联Scheme 20 Oxidative cross-coupling reaction of electron-rich phenols with β -naphthols

势而被广泛运用于有机合成中^[18-20]。该体系解决了因使用金属催化而导致最终产品中微量过渡金属污染物难以处理的问题,且不存在过渡金属催化剂对氧气和水敏感的局限性。该类体系同样被广泛用于 β -萘酚的相关反应中,如 2015 年,谭斌课题组^[51]成功开发了手性磷酸催化的 β -萘酚与醌衍生物的不对称直接芳基化反应 (Scheme 21),在温和反应条件下有效获得了一类产率高、对映选择性好的轴向手性二芳基二醇。机理研究表明, BINOL 手性磷酸作为双功能有机催化剂,同时活化

β -萘酚和醌衍生物,并促进其进行共轭加成形成中间体 **A**,随后进行手性转换得到最终的手性二芳基二醇。

2016 年, Kürti 课题组^[23]报道了 Brønsted 酸催化的 β -萘酚与醌单缩醛的直接芳基化反应 (Scheme 22)。在该反应中,富电子和缺电子 β -萘酚均是合适的底物, α -萘酚也适用,不同类型的亚胺醌单缩醛也能成功偶联。机理研究表明,两偶联底物通过 β -萘酚的羟基相连后经过 [3,3]- σ 重排得到二氢衍生物后,进行芳构化得到目标产物。与此同时,该课题组^[52]也报道了使用手性磷酸催化

图式 21 手性磷酸催化的 β -萘酚与醌衍生物的不对称芳基化反应Scheme 21 Chiral phosphoric acid catalyzed asymmetric arylation of β -naphthols with quinone derivatives



图式 22 Brønsted 酸催化的醌单缩醛与 β -萘酚直接芳基化反应

Scheme 22 Brønsted acid catalyzed direct arylation of β -naphthols with quinone monoacetal

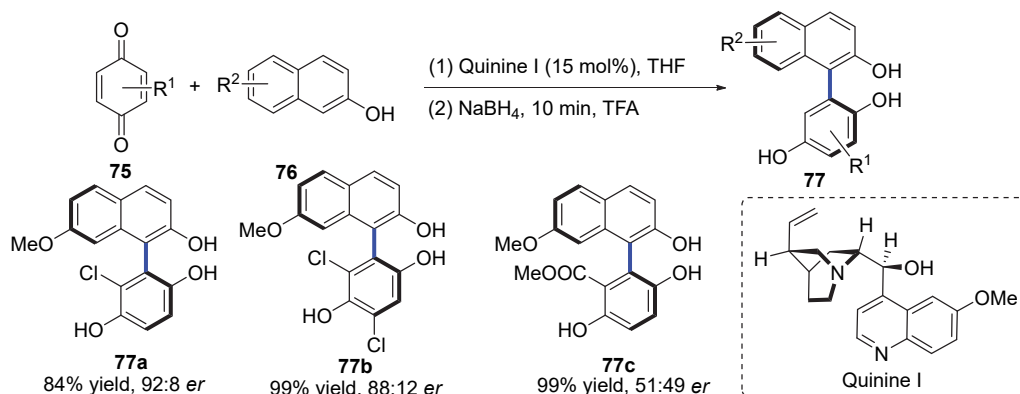
亚氨基醌单缩醛与 β -萘酚的偶联, 以类似的机制经过 [3,3]- σ 重排得到轴手性联芳基化合物, 该反应具有较高的产率和对映选择性, 底物使用范围颇为广泛。

此外, Bella 课题组^[53]使用金鸡纳生物碱奎宁作为催化剂, 也成功实现了各种萘酚与卤代醌的偶联反应, 得到非 C_2 对称的轴手性的联芳基产物(Scheme 23). 该反应同样底物适用范围广泛, 但目标产物的对映选择性仍有待进一步提高, 使用一卤代苯醌作为底物时, 有较高的对映选择性; 但当使用二卤代苯醌时, 对映选择性适中(80:20~89:11 *er*); 以甲氧羰基取代的 1,4-苯醌作为底物时, 得到的产物为外消旋混合物。

继上述研究之后, 2020 年, Miller 课题组^[54]报道了具有 Lewis 碱性残基的四聚肽催化的 β -萘酚和含酯对苯

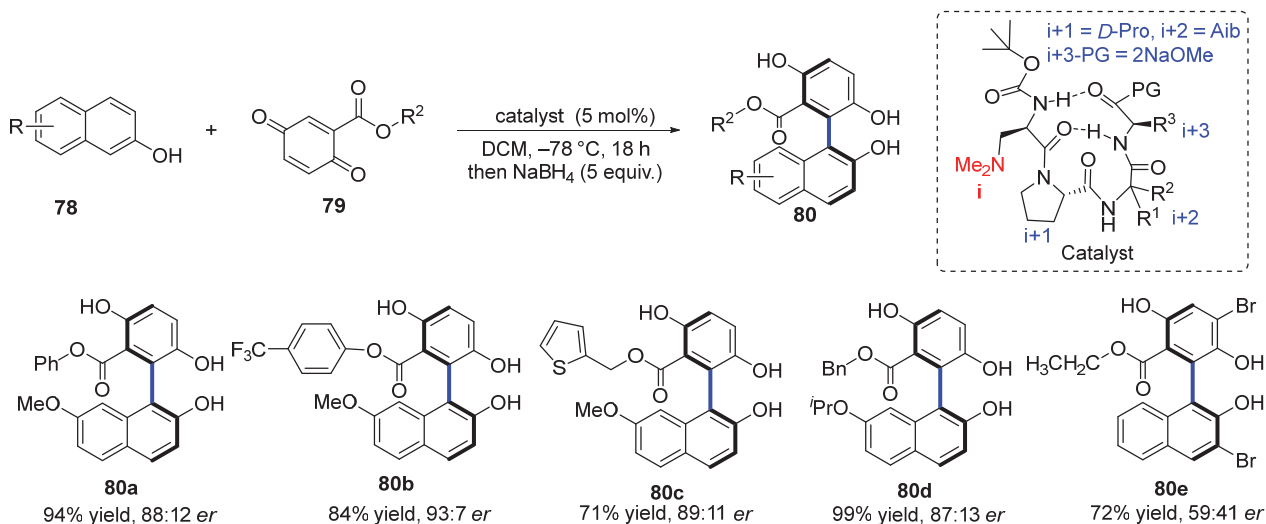
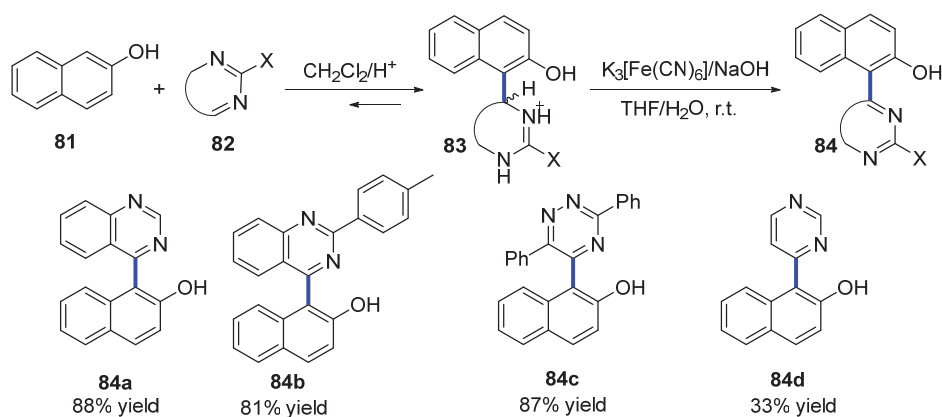
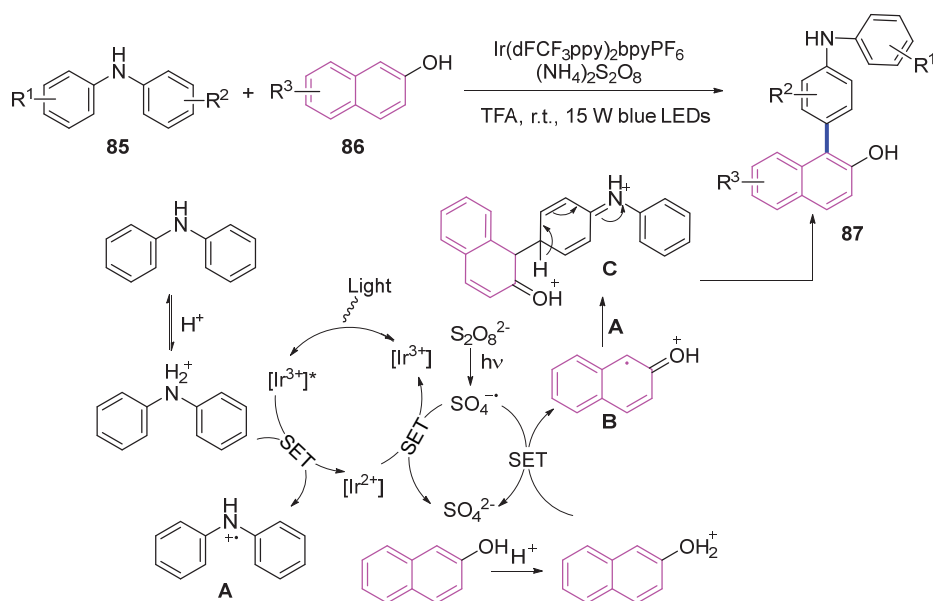
醌的偶联反应, 以较高的对映选择性成功构建了非 C_2 对称的联芳基化合物(Scheme 24). 作者提出, 该反应是由 Lewis 碱性残基 β -二甲氨基丙氨酸上的胺首先与萘酚上的羟基相互作用, 促进底物和催化剂之间的密切结合, 从而推动反应的进行。

2020 年 Utepova 课题组^[55]报道了 Brønsted 酸催化吡嗪类化合物与 β -萘酚的一锅法无金属碳-碳偶联反应(Scheme 25), 将芳基部分替换为氮杂芳基, 反应可得到包含可合成手性催化剂的 OCCCN 整合单元的杂联芳基化合物。此外, 2017 年, 夏吾炯等^[56]以 $\text{Ir}(\text{dFCF}_3\text{ppy})_2\text{-bpyPF}_6$ 作为光催化剂, 三氟乙酸(TFA)为溶剂, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 作氧化剂, 在 15 W 蓝色 LEDs 光下实现了 β -萘酚与二芳基胺衍生物的氧化偶联反应(Scheme 26)。



图式 23 奎宁催化 β -萘酚与卤代醌的偶联反应

Scheme 23 Quinine catalyzed coupling reaction of β -naphthols with halogenated quinones

图式 24 四聚肽催化的 β -萘酚与醌衍生物的偶联反应Scheme 24 Tetrapeptide catalyzed coupling reaction of β -naphthols with quinone derivatives图式 25 Brønsted 酸催化 β -萘酚与吡嗪类化合物的杂芳基化反应Scheme 25 Brønsted acid catalyzed heteroaryl reaction of β -naphthols with azines图式 26 可见光催化 β -萘酚芳基化反应Scheme 26 Photocatalytic arylation reaction of β -naphthols

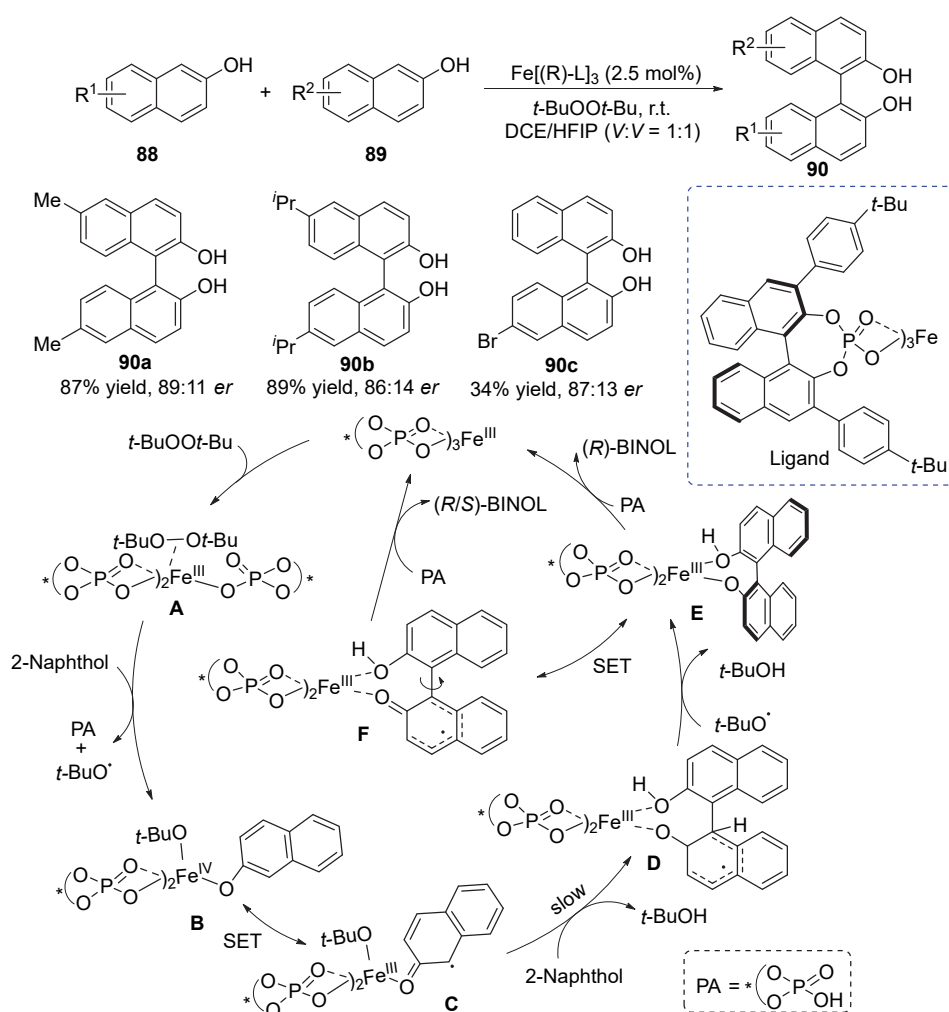
基于自由基捕捉实验和荧光淬灭实验,作者提出了该反应可能的机制.在光照条件下,催化剂形成激发态,通过单电子转移过程(SET)可被还原,同时使质子化的二芳基胺衍生物氧化成自由基阳离子中间体 **A**,而 β -萘酚在溶剂中质子化后被过硫酸铵氧化成中间体 **B**,随后两中间体偶联即可得到联芳基产物.

BINOL 及衍生物的制备一直以来受到较大关注,制备光学纯(*R*)-BINOL 或(*S*)-BINOL 通常是通过采用酶解或化学拆分的方法,而通过 β -萘酚不对称氧化偶联反应是制备手性 BINOL 最直接的方法^[57-58].

2016 年, Pappo 课题组^[59]报道了 BINOL 作为配体、手性磷酸铁配合物作为催化剂的 β -萘酚的不对称氧化偶联反应(Scheme 27),以较高的光学纯度和良好的化学选择性构建了联二萘酚.但当两种不同的萘酚进行该反应时,会同时得到自偶联和交叉偶联产物.机理研究表明, β -萘酚底物先与催化剂结合形成萘氧自由基,得到复合物 **C**,随后该复合物又与另一分子 β -萘酚结合,

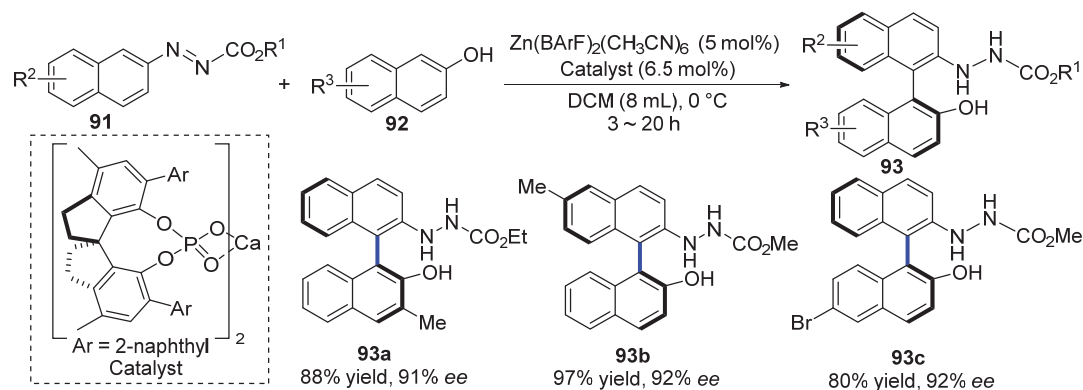
通过自由基-阴离子机制偶联,与配体交换释放(*R*)-BINOL,但是该反应可能存在由复合物 **E** 转变为复合物 **F** 的可逆的 SET 过程,使产物发生消旋化,导致光学纯度降低.此外,其它金属配合物催化剂同样能顺利实现该反应,目前大多使用铜、铁和钆等过渡金属配合物作催化剂^[57-63].2019 年涂永强课题组^[62]利用铜与螺环吡咯烷噻唑啉(SPDO)的络合催化体系,实现了 β -萘酚的催化不对称氧化交叉偶联,以高的对映选择性和良好的化学选择性快速构建了各种 3,3'-双取代的轴向手性 BINOLs.2020 年,刘文博课题组^[63]使用铁与双喹啉二胺手性作为催化剂,以高对映选择性地实现了 β -萘酚的氧化偶联反应.

2019 年,王军课题组^[64]报道了手性磷酸盐配合物催化的 2-萘酚与偶氮萘衍生物氧化还原中性交叉偶联反应(Scheme 28),成功合成了 2-氨基-2'-羟基-1,1'-联萘(NOBIN)衍生物.



图式 27 手性磷酸铁配合物催化的 β -萘酚的不对称氧化偶联反应

Scheme 27 Chiral iron phosphate complex catalyzed asymmetric oxidative coupling reaction of β -naphthols



图式 28 手性磷酸盐配合物催化的 2-萘酚与偶氮萘衍生物氧化还原中性交叉偶联反应

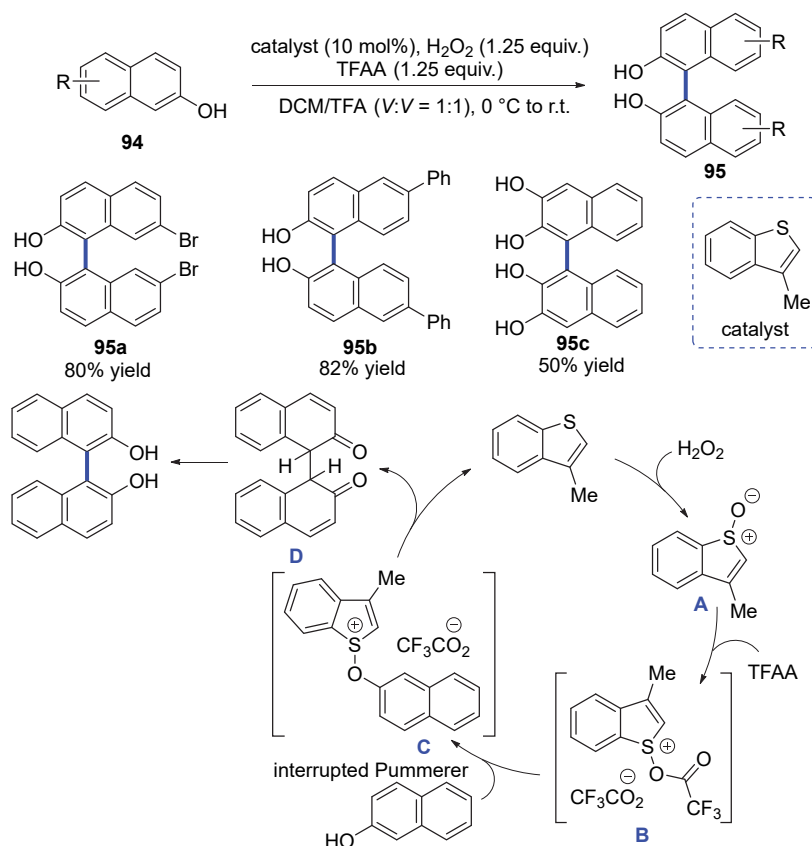
Scheme 28 Redox neutral cross-coupling reaction of 2-naphthols with azonaphthalene derivatives catalyzed by chiral phosphoric acid salt complex

同时, Procter 课题组^[65]报道了苯并噻吩硫氧化物催化氧化 β -萘酚自偶联, 构建 BINOL 的中断式 Pummerer 反应(Scheme 29). 同时, 该催化剂也可用于 β -萘酚与芳烃的 C-H/C-H 型交叉偶联, 具有较广泛的适用性. 在反应中, 苯并噻吩被过氧化氢氧化得到苯并噻吩亚砜 **A**, 随后与三氟乙酸酐(TFAA)反应生成活化的亚砜 **B**, 中间产物 **B** 与 β -萘酚反应经过中断式 Pummerer 过程得到带有苯并噻吩离去基团的芳氧磺盐 **C**, 使得 β -萘酚的 1 位碳的正常亲核反应性逆转, 因此 **C** 中亲电的位点与

另一 β -萘酚偶联形成碳-碳键, 芳构化后得到目标产物. 该反应无需使用过渡金属, 为制备 BINOL 提供了一条绿色、高效的有效途径.

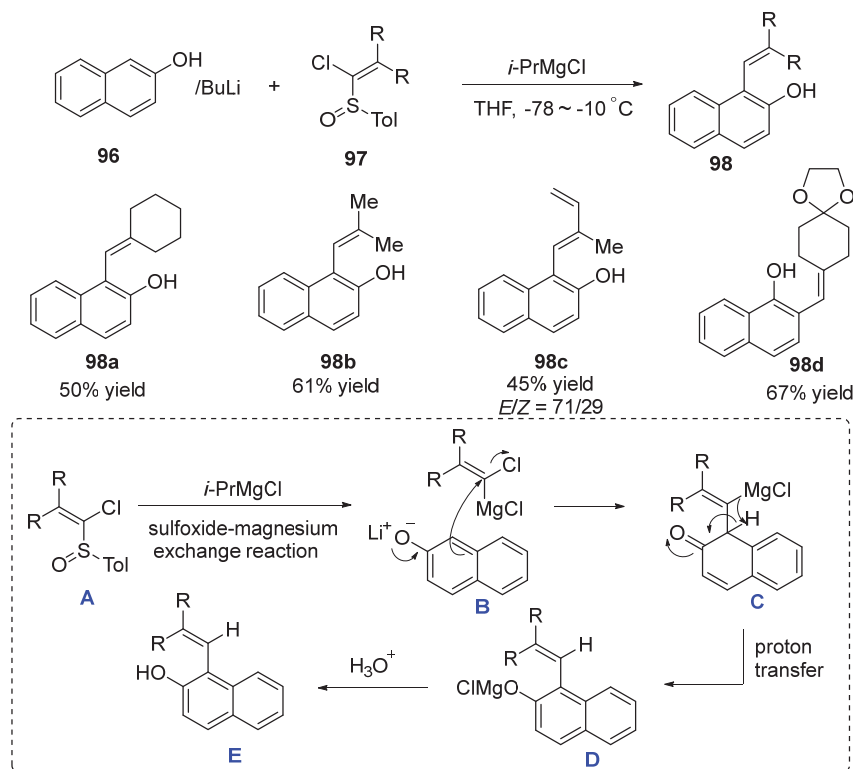
1.3 β -萘酚的烯基化反应

α 位引入烯烃的萘酚是重要的合成中间体, 可由此前体构建苯并呋喃或萘并呋喃衍生物^[39,66]. Satoh 课题组^[66]报道了萘酚锂与亚烷基卡宾镁的区域选择性烯基化反应(Scheme 30). 该反应中萘酚上酚羟基是转化所



图式 29 苯并噻吩硫氧化物催化的 β -萘酚的氧化偶联反应

Scheme 29 Oxidative coupling reaction of β -naphthols catalyzed by benzothiophene S-oxide

图式 30 β -萘酚的烯基化反应Scheme 30 Alkenylation reaction of β -naphthols

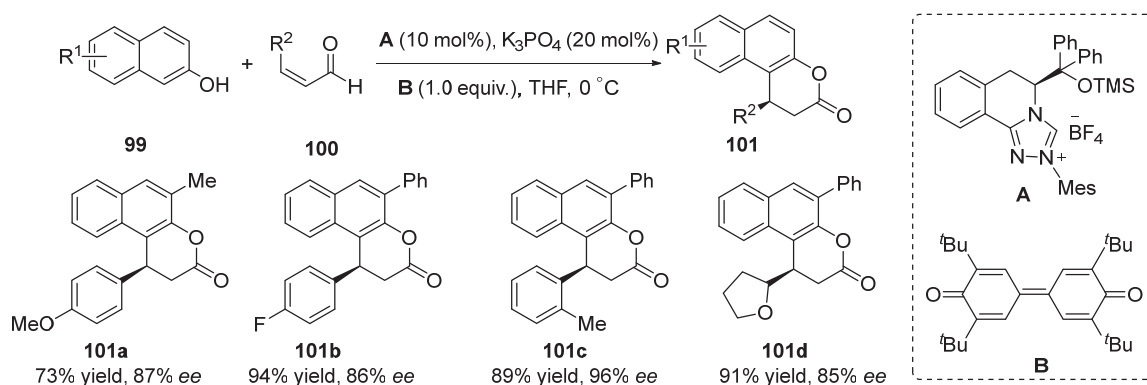
必需的, 当酚羟基被甲氧基或巯基替代时, 反应不能得到目标产物. 环状或无环的各种亚砷烯化试剂都是合适的底物, 但当在亚砷基 β 位引入两个苯基时容易重排形成二苯乙炔而不发生转化. 机理研究表明, 该反应首先通过亚砷化合物与异丙基氯化镁发生交换反应生成亚烷基卡宾镁, 随后在萘酚锂的 α 位发生亲核取代生成中间体 C, 最后通过互变异构和质子化生成所需产物.

1.4 β -萘酚的环化反应

对 β -萘酚进行环化可构建化学合成中的重要中间体以及许多生物活性药物中的重要骨架, 如由萘并吡

喃-3-酮核构成的 β -芳基分裂霉素及其类似物具有抗乳腺癌的生物活性^[7]; 许多具有 1,2-二氢萘并[1,1-b]呋喃骨架分子具有抗炎及溶氧酶抑制等生物活性^[67].

2015 年, 游书力课题组^[7]以手性三唑鎓盐作为高效的催化剂, 在酞类氧化剂的作用下实现了烯醛与 β -萘酚的环化反应, 以较高对映选择性及产率构建了萘并吡喃-3-酮(Scheme 31). 该反应底物范围广泛, 苯环上无论是吸电子基团还是给电子基团取代的肉桂醛均是合适的底物. 值得注意的是, 当外部没有氧化剂, 苯丙炔醛或 2-溴苯乙炔醛作为底物时也能得到萘并吡喃-3-酮的衍生物.

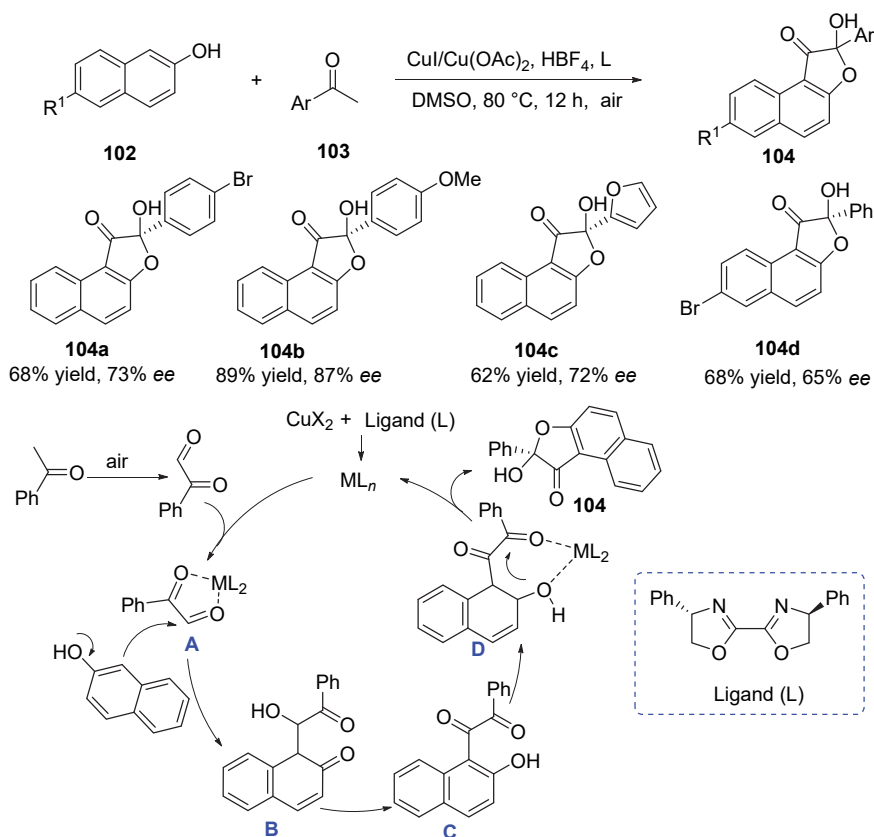
图式 31 三唑鎓盐催化的 β -萘酚与烯醛的环化反应Scheme 31 Annulation reaction of β -naphthols with enals catalyzed by triazolium salt

此外, 手性金属配合物催化的不对称氧化交叉偶联反应为构建 1,2-二氢萘并[1,1-*b*]呋喃等衍生物提供了一条有效的途径. 2015 年, 蔡春课题组^[68]报道了在手性双噁唑啉配体的作用下铜催化的 β -萘酚与芳基甲基酮的不对称氧化偶联反应(Scheme 32). 两底物发生偶联后进一步发生分子内环化生成萘酚并呋喃酮. 2017 年, Pappo 课题组^[69]报道了类似的磷酸铁与 BINOL 衍生物的手性配合物催化的 β -萘酚和 β -酮酯衍生物的不对称交叉脱氢偶联, 获得了 β -萘酚环化产物, 该反应同样具有较好的对映选择性和底物适用性.

2020 年, 任红军课题组^[70]报道了三氟乙酸银介导的 β -萘酚与 2-(苯乙炔基)环己-2-烯-1-酮的串联反应, 快速获得了 1,2-二氢萘并[1,1-*b*]呋喃产物(Scheme 33). 芳香基和脂肪基取代的炔具有良好的兼容性, 环庚烯酮衍生的底物也能发生反应, 但环戊烯酮衍生物不耐受. 遗憾的是, 该反应不适用于苯酚和 α -萘酚, 具有一定的局限性. 机理研究表明, 2-(苯乙炔基)环己-2-烯-1-酮首先与银催化剂配位得到化合物 **B**, 经分子内环化后受到 β -萘酚的亲核攻击形成中间体 **D**, 在氧气和催化剂的作用下进一步氧化, 经氧杂-迈克尔加成得到高度非对映选择性的 1,2-二氢萘并[1,1-*b*]呋喃产物.

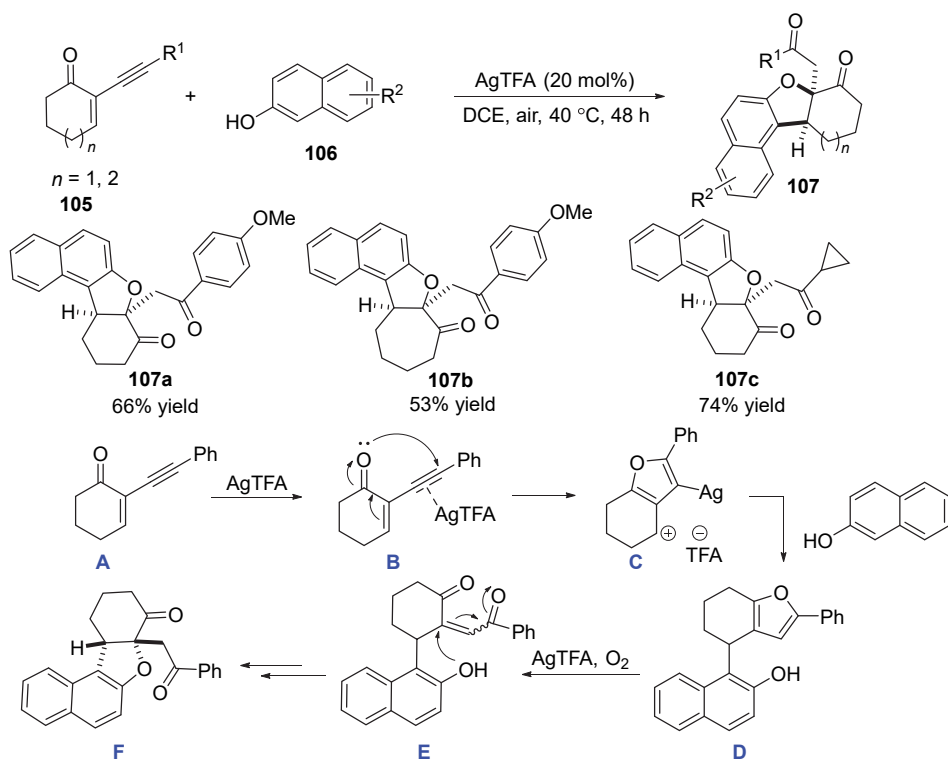
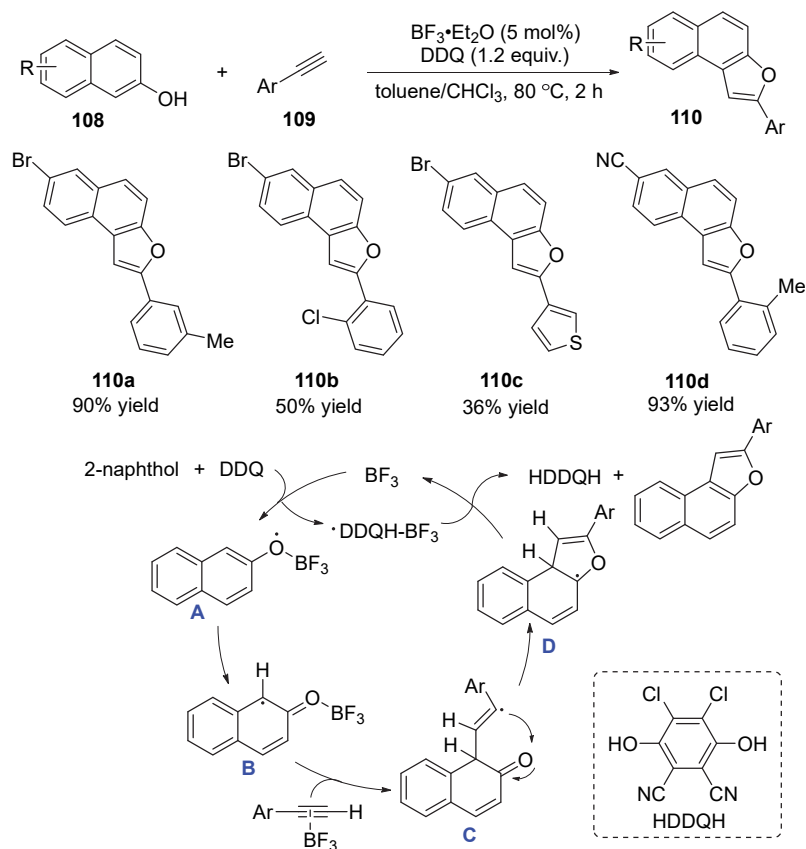
随着绿色化学与原子经济性概念的提出, 为减少环境污染等问题, 近年来, 无金属催化的环化反应也引起了较大关注. 2016 年, 周永波课题组^[71]报道了三氟化硼乙醚催化的 β -萘酚和末端炔烃之间的氧化自由基环化反应(Scheme 34). β -萘酚首先被 2,3-二氯-5,6-二氰基对苯醌(DDQ)氧化得到萘酚自由基 **A**, **A** 异构化成自由基 **B**, 继而与炔烃发生加成反应生成乙烯基自由基中间体 **C**, 乙烯基自由基 **C** 进攻氧原子形成中间体 **D**, 随后脱氢得到目标产物. 对于底物适用性, 作者认为该反应能否高效率地进行转化可能取决于乙烯基中间体的稳定性, 当给电子基取代的端炔作为底物时, 乙烯基中间体具有高稳定性, 能得到较高产率的产物; 但当吸电子基团取代时, 转化效率降低. 杂芳基炔烃也是合适的底物. 但遗憾的是, 该策略不适用于分子内炔烃、 α -萘酚、苯酚和双酚等底物.

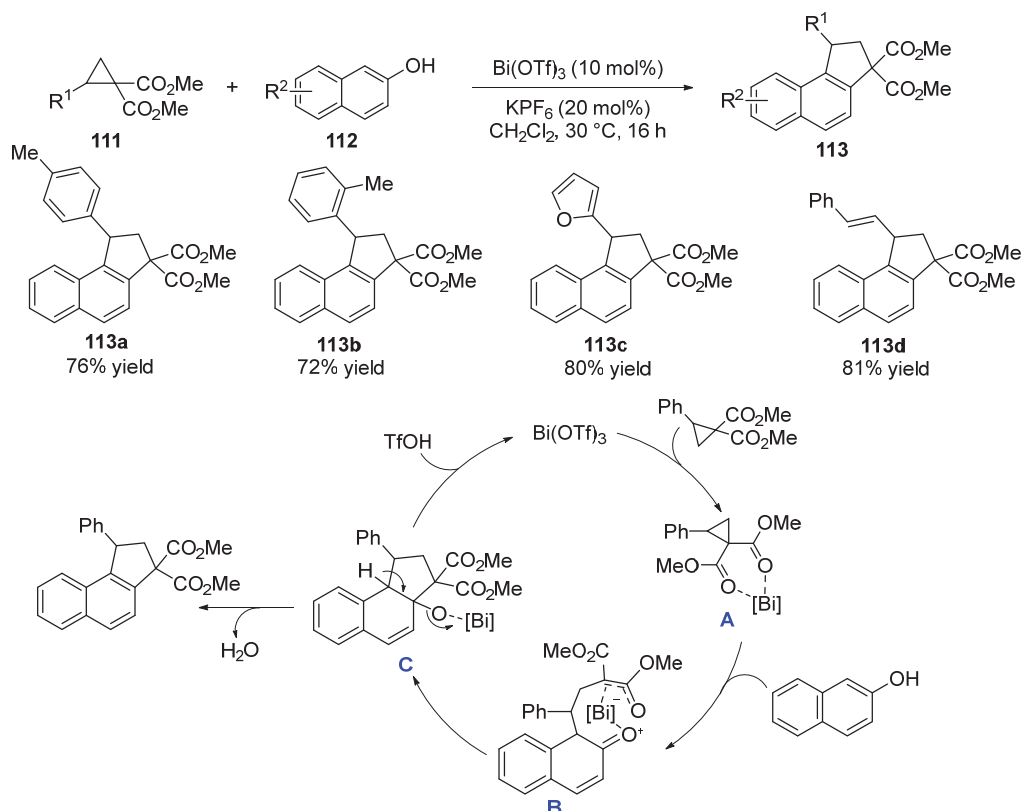
环丙烷[3+*n*]开环环化也是形成碳环和杂环的重要方法, 氮杂环丙烷或 D-A 环丙烷可以形成 1,3-偶极子, 可与 β -萘酚发生环加成反应转化合成环状化合物^[71-73]. 2016 年, Biju 课题组^[72]报道了三氟甲磺酸铋催化的环丙烷与 β -萘酚的[3+2]环加成反应(Scheme 35). 机理研究表明, 环丙烷首先与路易斯酸配位形成中间体 **A**, β -萘



图式 32 铜催化的 β -萘酚与芳基甲基酮不对称氧化交叉偶联反应

Scheme 32 Copper-catalyzed asymmetric oxidative cross-coupling reaction of β -naphthols with aryl methyl ketones

图式 33 银催化的 β -萘酚与 2-(苯乙炔基)环己-2-烯-1-酮的串联反应Scheme 33 Silver-catalyzed cascade reaction of β -naphthols with 2-(phenylethynyl)cyclohex-2-en-1-ones图式 34 三氟化硼乙醚催化的 β -萘酚和末端炔烃氧化自由基环化反应Scheme 34 Oxidative radical cyclization of β -naphthols with terminal alkynes catalyzed by boron trifluoride ether

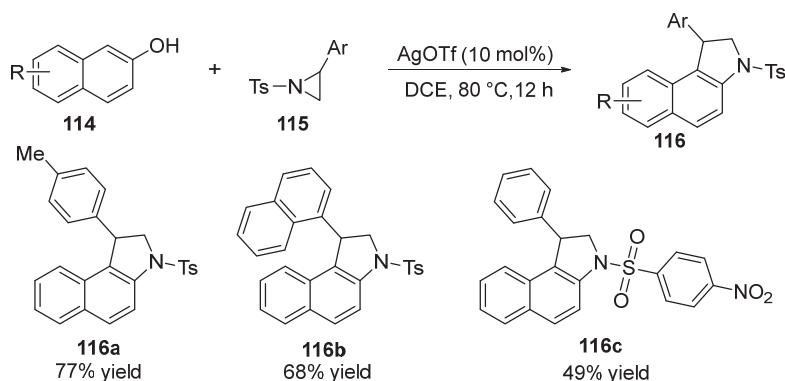
图式 35 三氟甲磺酸铋催化的 D-A 环丙烷与 β -萘酚的[3+2]环加成反应Scheme 35 Bismuth trifluoromethanesulfate catalyzed [3+2] cycloaddition reaction of D-A cyclopropanes with β -naphthols

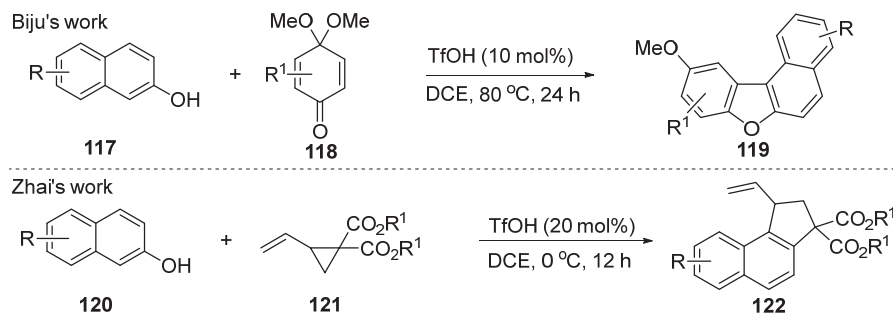
酚随后与 **A** 反应形成两性离子 **B**, 中间体 **B** 进一步发生分子内羟醇缩合形成五元环中间体 **C**, **C** 最后脱水得到目标产物。

2017 年, 该课题组受到 Lewis 酸催化的 D-A 环丙烷与 β -萘酚的[3+2]环加成反应的启发, 在此基础上又研究了 AgOTf 催化的缺电子氮杂环丙烷 2-苯基-*N*-甲苯磺酰基氮丙啶与 β -萘酚的反应^[73], 得到了存在于某些生物活性分子骨架结构中的苯并咪唑杂环(Scheme 36). 与 D-A 环丙烷参与的反应相比, 他们提出该环加成反应

是通过催化剂银与磺酰基中氧配位使 C—N 键断裂, 形成稳定的苄基碳正离子中间体来完成的。

此外, 该类型反应使用 Brønsted 酸催化时也同样取得较好的效果。Biju 课题组^[74]报道了 TfOH 催化的醌单缩醛(QMAs)与 β -萘酚的环加成反应构建茚并[1,1-*b*]呋喃结构的方法。2021 年, 翟宏斌课题组^[75]也以 TfOH 作为催化剂实现了 D-A 环丙烷和 β -萘酚的脱水[3+2]环化反应, 得到萘稠合的环戊烷, 该反应简单温和, 无过渡金属参与, 底物范围广(Scheme 37)。

图式 36 三氟甲磺酸银催化的 β -萘酚与氮丙啶的[3+2]环加成反应Scheme 36 Silver trifluoromethanesulfonate catalyzed [3+2] cycloaddition reaction of β -naphthols with aziridines

图式 37 Brønsted 酸催化的 β -萘酚的环加成反应Scheme 37 Brønsted acid-catalyzed annulation reaction of β -naphthols

2 β -萘酚 α 位碳-杂键的构建

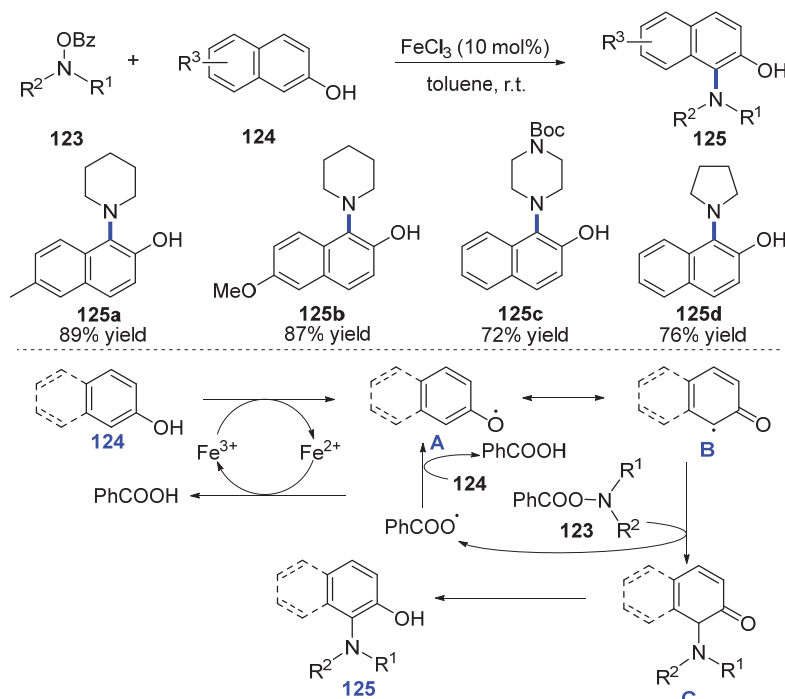
2.1 β -萘酚 α 位 C—N 键的构建

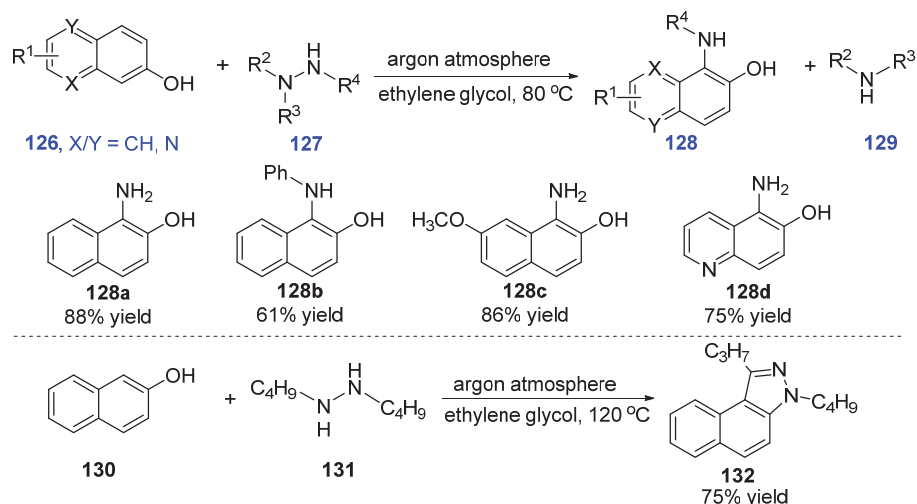
芳香胺类化合物大量存在于天然产物及合成材料中,在制药等领域中广受关注^[14-15]。近年来,通过 C—H N—H 氧化偶联,对芳烃直接胺化制备芳香胺的反应研究稍热。2016 年, Patureau 课题组^[76]报道了高碘酸盐催化吩噻嗪和酚反应形成 C—N 键,以较高效率得到相应的产物,苯酚和萘酚都是合适的底物。

铁作为低廉无毒且来源丰富的金属在有机反应中占有重要地位,特别是近年来铁催化剂常被用于催化重氮化合物插入 C—C 键或 C—H 键的反应^[77-78];此外,多种铁催化剂也被广泛用于加成、取代以及 C—H 键活化的交叉偶联等各种碳-碳键和碳-杂键的形成反应中^[79]。

2016 年,罗美明课题组^[14]报道了铁催化的 β -萘酚与苯甲酰基-*N,N*-二烷基羟胺的直接胺化反应(Scheme 38)。此反应底物范围广,含有给电子基团(如甲氧基和羟基等)以及吸电子基团(如氰基或溴原子等)的底物均能很好地参与反应。作者认为该反应的可能机理为:在铁催化剂作用下 β -萘酚被氧化成形成氧自由基 **A**,氧自由基 **A** 异构化为碳自由基后 **B**,**B** 与苯甲酰羟胺发生自由基取代生成氨基化的产物。

2018 年,该课题组^[15]使用不同类型的取代胍实现了对 β -萘酚及其类似物的直接邻位选择性芳基胺化和环化反应(Scheme 39)。在最佳反应条件下,不同的 *N,N*-二取代胍、*N*-单取代胍及 *N,N'*-二芳酰胍均能与 β -萘酚较顺利地发生胺化反应,为合成芳基取代的 1-氨基-2-萘酚提供了简单方便的新策略。除此之外,作者研究发

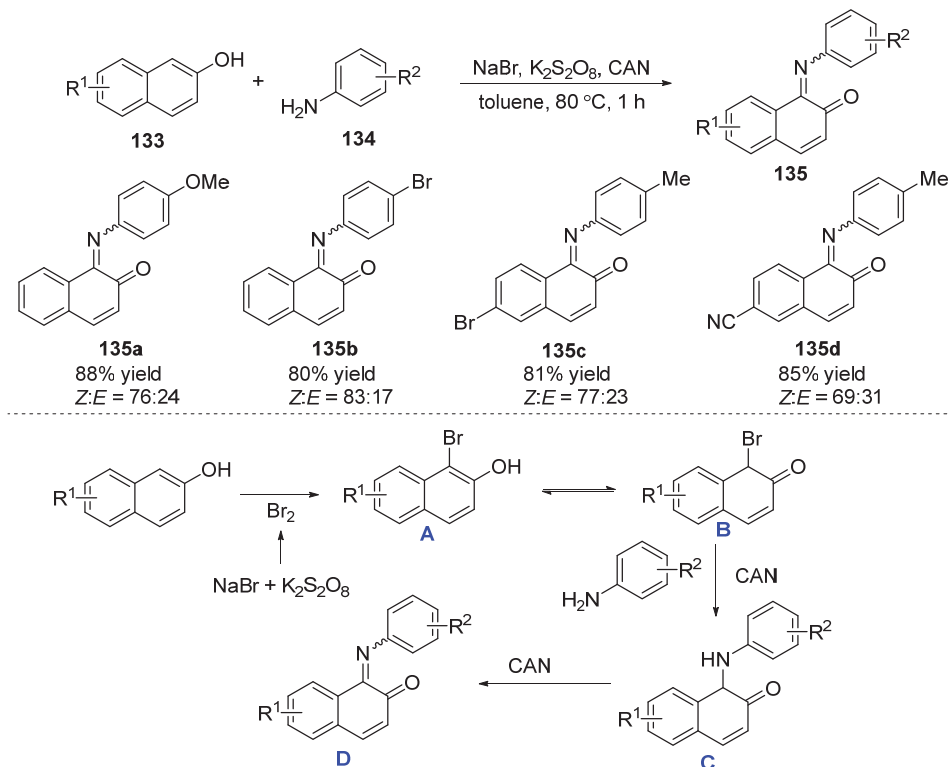
图式 38 铁催化的 β -萘酚的胺化反应Scheme 38 Iron catalyzed amination reaction of β -naphthols

图式 39 胍对 β -萘酚的直接选择性邻位胺化和环化反应Scheme 39 Direct *ortho*-selective amination and annulation of β -naphthols with hydrazines

现, 在适宜反应条件下, N,N' -二烷基胍与 β -萘酚可得到环化产物而不是 α -胺化产物, 为吲唑化合物的合成也提供了一条有效的途径。

通过在 β -萘酚的 α 位进行溴化, 随后与合适的胺进行偶联是制备含萘骨架的 α -亚胺酮的有力方法. 2019 年张泽课题组^[80]报道了苯胺与 β -萘酚在溴化钠和硝酸铈铵(CAN)存在的条件下进行的偶联反应(Scheme 40), 构建了 1-(芳基亚氨基)萘-2(1*H*)-酮. β -萘酚底物中含有的

不同取代基如溴、氰基对反应无明显影响; 另一方面, 无论是吸电子基团还是给电子基团取代的苯胺均是合适的底物, 但得到的产物以 *Z/E* 亚胺的混合物存在, 其中 *Z* 异构体占主导地位. 遗憾的是, 对于脂肪胺如己胺和苄胺难以得到目标产物, 具有一定局限性. 机理研究表明, 该反应通过在 β -萘酚的 α 位进行溴化反应得到产物 **A**, 随后其互变异构体 **B** 与苯胺偶联后得到相应的偶联产物 **C**, **C** 被 CAN 脱氢氧化得到最终产物.

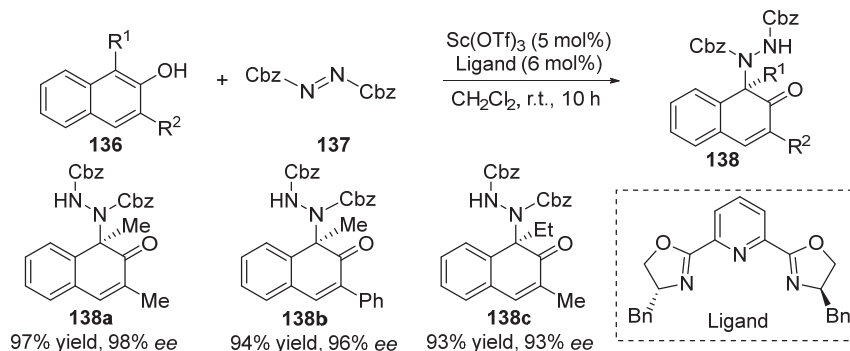
图式 40 苯胺与 β -萘酚的偶联反应Scheme 40 Coupling reaction of anilines with β -naphthols

胺化去芳构化反应也是构建C—N键制备1-氨基-2-萘酮及其衍生物的有效途径. 2015年栾新军课题组^[81]报道了过渡金属钪催化 β -萘酚与偶氮二羧酸盐的不对称胺化去芳构化反应(Scheme 41), 以良好的对映选择性成功构建了含氮季碳立体中心手性分子骨架.

2018年, 游书力课题组^[82]报道了铈催化2,4-二硝基苯基羟胺作为胺化试剂与 β -萘酚的去芳构化胺化反应

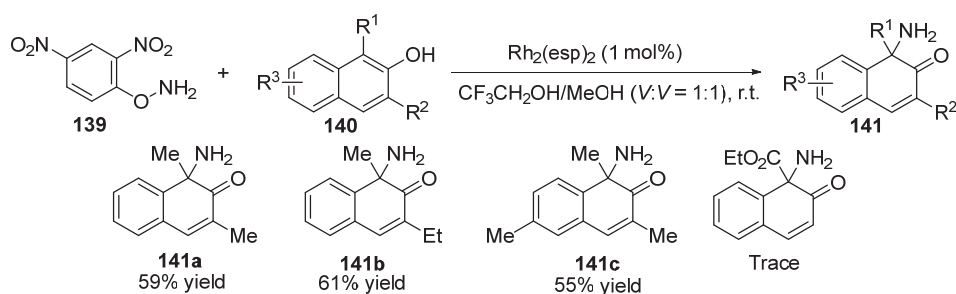
(Scheme 42). 1、3位不同双取代官能团的 β -萘酚能顺利参与反应, 6或7位引入基团时也能耐受. 但当 β -萘酚1位引入吸电子基团时, 该反应不能进行, 适用范围具有一定局限性.

2022年, 栾新军课题组^[83]报道了铜催化 α -溴- β -萘酚与偶氮烯的不对称[4+1]螺环化反应(Scheme 43), 一步合成了一类新型吡唑啉类螺环分子. 机理研究表明,



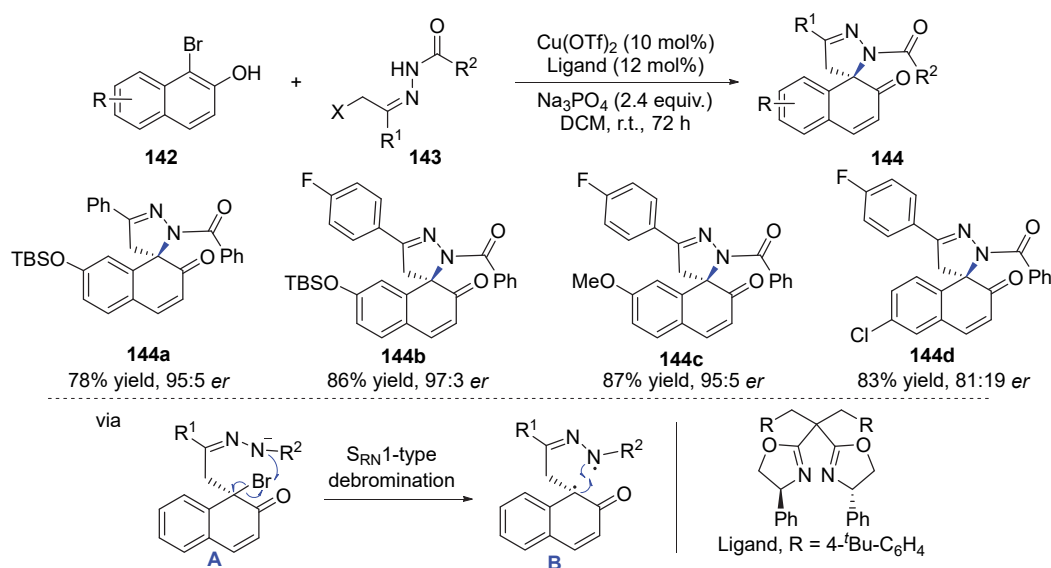
图式 41 钪催化 β -萘酚与偶氮二羧酸盐的去芳构化不对称胺化反应

Scheme 41 Scandium-catalyzed dearomatization and asymmetric amination reaction of β -naphthols with azodicarboxylates



图式 42 铑催化 β -萘酚的去芳构化胺化反应

Scheme 42 Rhodium-catalyzed aminative dearomatization of β -naphthols



图式 43 铜催化 α -溴- β -萘酚与偶氮烯的不对称[4+1]螺环化反应

Scheme 43 Copper-catalyzed asymmetric [4+1] spirocyclization of α -bromo- β -naphthols with azoenes

该反应通过 α -溴- β -萘酚与卤代胺的亲电去芳构化反应引发, 生成中间体 **A**, 然后通过 $S_{RN}1$ 取代原位形成的 N-亲核试剂进行脱溴得到自由基中间体 **B**, 随后通过自由基偶联得到螺环产物。

除此之外, β -萘酚作为亲核试剂, 还可以与重氮盐发生反应生成偶氮化合物。多数偶氮化合物为常用染料, 在化工、制药、食品和化妆品等领域应用广泛^[84]。同时还可作为探针分子用比色法快速检测金属离子^[85-86]。 β -萘酚也是合成偶氮化合物的常用原料之一。2020 年, 本课题组^[64]报道了在无酸性或碱性物质参与反应的室温条件下, 使用亚硝酸叔丁酯作为硝基源一锅法合成 β -萘酚与苯胺的偶氮化合物(Scheme 44)。实验表明, 不同吸电子或给电子基团取代的苯胺均能顺利参与反应, 且芳环邻、间、对位的取代基对反应效率没有影响。但遗憾的是, 4-氨基吡啶或烷基胺作为底物时不能得到目标产物。

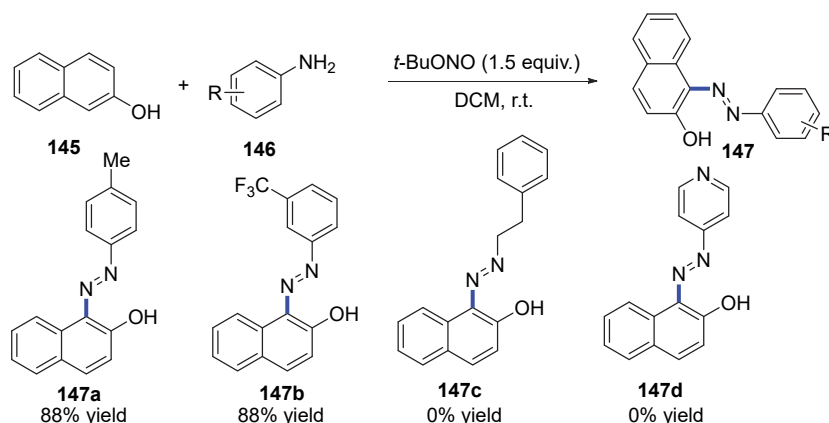
2.2 β -萘酚 α 位 C—O/S/Se 键的构建

在萘衍生物中引入硫原子可以提高其生物活性^[87],

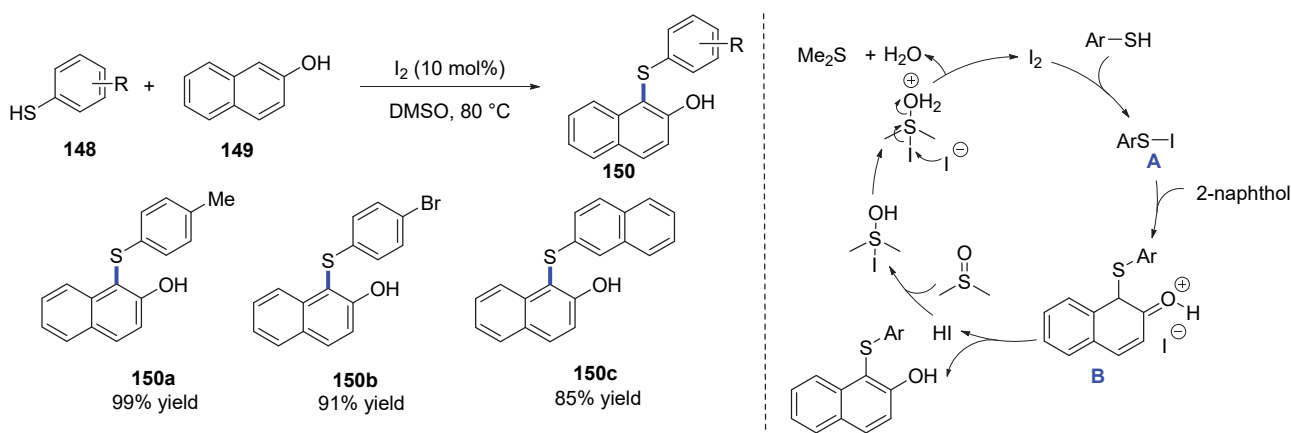
如由 β -萘酚构成的芳基硫醚类化合物具有很好的抗 HIV 或抗癌等活性; 此外, 其还可用作工业橡胶硫化促进剂及光学材料等, 在制药工业及材料科学等领域具有广泛应用^[11]。因此, 开发 β -萘酚与含硫化合物的简单高效的偶联反应来构建 C—S 键也成为近年的研究热点之一。

根据文献报道, 以苯硫酚作为硫化剂进行 C—H 活化的氧化偶联来形成 C—S 键是构建芳基硫醚的常见策略, 该类反应常以碘或过渡金属进行催化^[11-13]。2015 年, Peddinti 课题组^[12]报道了以单质碘作为催化剂, β -萘酚的直接 C—H 键官能化合成 1-芳基硫醚基-2-萘酚的脱氢偶联反应(Scheme 45)。反应机理研究表明, 碘与苯硫酚反应形成活性亲电中间体 **A**, β -萘酚与中间体 **A** 发生亲核取代反应生成中间体 **B**, **B** 发生异构化生成芳基硫醚产物和碘化氢。碘化氢将二甲基亚砜(DMSO)还原后, 重新生成碘单质, 进入下一个催化循环。

在此之后, 王震课题组^[13]发现以碘化钠作为催化剂时, 对甲基苯硫酚和 2-萘酚也能发生偶联反应。类似的, 2017 年袁冰芯课题组^[11]使用碘化酞菁钴作为催化剂,



图式 44 β -萘酚与苯胺的偶联反应
Scheme 44 Coupling reaction of β -naphthols with anilines



图式 45 碘催化苯硫酚与 β -萘酚的偶联反应
Scheme 45 Coupling reaction of thiophenols with β -naphthols catalyzed by iodine

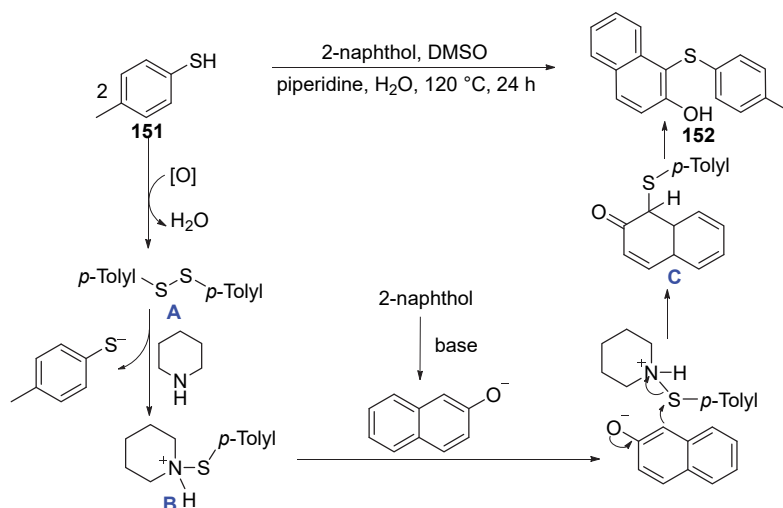
实现了苯硫酚与 2-萘酚的偶联反应. 该反应以水作为绿色溶剂, 相对环保. 2017 年, 肖福红课题组^[88]报道了哌啶促进的苯硫酚与 β -萘酚及其衍生物的偶联反应 (Scheme 46). 机理研究表明, 两分子 4-甲基苯硫酚在氧化条件下生成对甲苯二硫醚 **A**, 对甲苯二硫醚和哌啶反应得到活性中间体 **B**. β -萘酚在碱性条件下脱去质子后与 **B** 反应得到中间体 **C**, 随后通过质子转移得到目标产物.

2016 年, 严兆华课题组^[89]报道了在四丁基碘化胺和溴化氢的作用下, 苯磺酰氯被还原成 PhSCl , 再进一步与 2-萘酚发生偶联反应. 苯磺酰氯作为硫化剂与萘酚的偶联反应的开发, 为芳基硫醚的合成提供了一种新的硫源. 之后, Lincoln 课题组^[87]也以二芳基二硫化物为硫化剂, 微波辅助合成了 1-芳基硫醚基-2-萘酚 (Scheme 47), 该方法绿色环保, 比传统的方法具有更高的合成效率, 但对不同的底物要达到最佳产率需要控制相应的反应温度、微波辐射强度及时间.

砜基在药物中广泛存在, 在萘酚上引入磺酰基可能

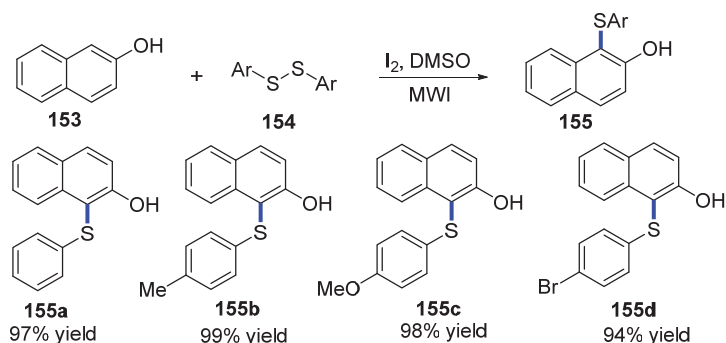
对药物发挥药效具有重要作用^[89]. 2016 年肖福红课题组^[90]报道了无金属参与并以水作溶剂的条件下, 以不同的亚磺酸钠制备磺化萘酚或芳基硫醚的方法 (Scheme 48). 在甲酸和碘存在的条件下, β -萘酚能与不同的亚磺酸钠发生还原偶联反应构建芳基硫醚. 此外, 在二甲基亚砜 (DMSO) 和过氧化二叔丁基 (TBP) 存在时, β -萘酚与亚磺酸钠可以构建磺化萘酚产物. 机理研究表明, 反应可能通过亲电取代的途径进行, 碘和甲酸还原亚磺酸钠生成亲电中间体 **A**, 该中间体释放出 RS^+ , 并与 2-萘酚反应生成中间体 **B**, 最终放出一个质子得到芳基硫醚产物. 另一方面, 当有氧化剂存在时, 亚磺酸钠被氧化成中间体 **C**, 随后可以通过相似的途径构建磺化萘酚.

2018 年, 吴劫课题组^[91]报道了氯化铁催化的萘酚、二氧化硫和芳基二偶氮四氟硼酸盐的三组分反应 (Scheme 49), 有效构建了磺化萘酚及其衍生物. 该反应具有较广的底物适用范围, 供电子基团或吸电子基团取代的芳基重氮四氟硼酸盐均是合适的底物; β -萘酚上氨基和羟基等各种敏感官能团均能耐受. 作者提出, 反应



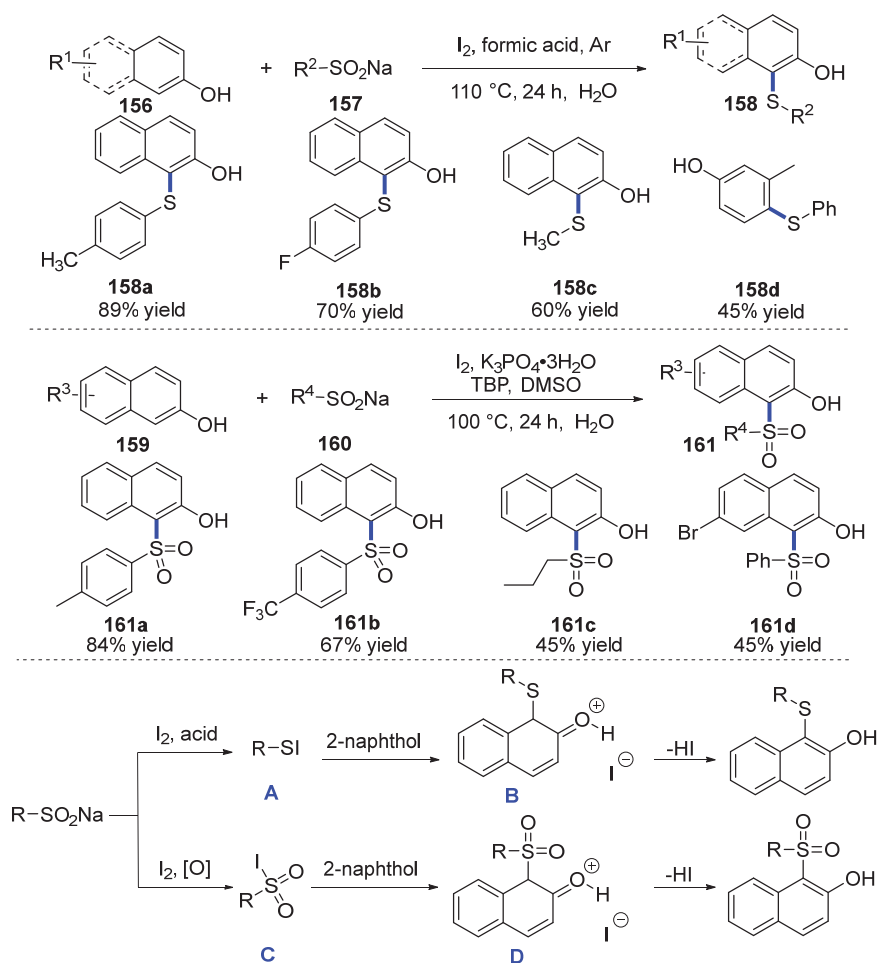
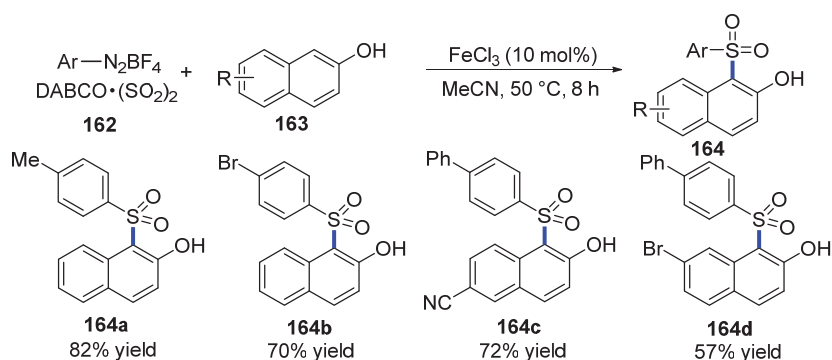
图式 46 哌啶催化苯硫酚与 β -萘酚的偶联反应

Scheme 46 Coupling reaction of thiophenols with β -naphthols catalyzed by piperidine



图式 47 微波辅助二芳基二硫化物与 β -萘酚的偶联反应

Scheme 47 Microwave-assisted coupling reaction of diaryl disulfides with β -naphthols

图式 48 β -萘酚与亚磺酸钠构建磺化萘酚或芳基硫醚的偶联反应Scheme 48 Construction of sulfonated naphthols or aryl sulfides via coupling reaction of β -naphthols with sodium sulfonates

图式 49 氯化铁催化的磺化萘酚的合成

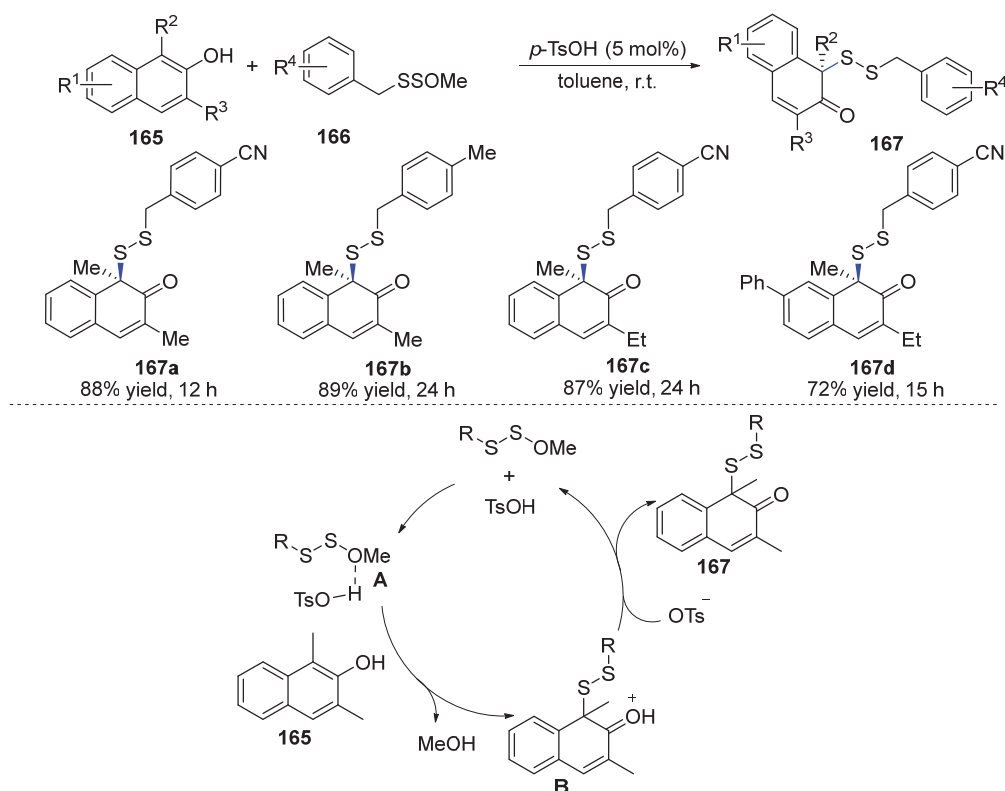
Scheme 49 Synthesis of sulfonated naphthols catalyzed by iron chloride

通过芳基重氮四氟硼酸盐与 DABCO·(SO₂)₂ (DABCO = 1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷) 结合, 产生芳基磺酰基自由基, 同时催化剂通过 SET 过程促进了萘氧自由基的生成, 两自由基通过偶联和互变异构得到目标产物。

此外, β -萘酚与硫代试剂进行去芳构化反应也是在 β -萘酚 α 位构建碳-硫键的有效方法之一。2021 年, 游书

力课题组^[92]报道了对甲苯磺酸催化 β -萘酚衍生物与亲电二硫代试剂的分子间脱芳构化反应(Scheme 50)。机理研究表明, 首先是二硫试剂被 *p*-TsOH 通过分子间氢键活化产生中间体 A, β -萘酚衍生物的 α -位进攻中间体 A 得到中间体 B, 随后去质子化生成目标产物。

双环芳烃硒化合物因其具有广泛生物活性可作为



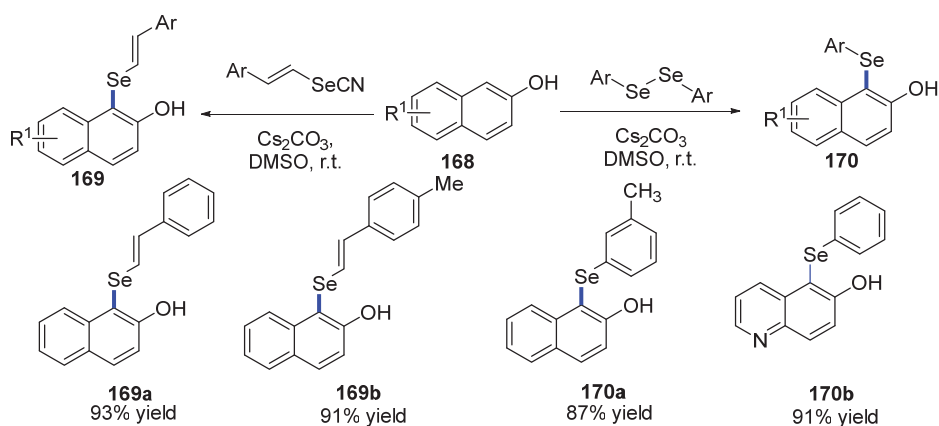
图式 50 对甲苯磺酸催化 β -萘酚衍生物与亲电二硫代试剂的分子间脱芳构化反应

Scheme 50 Intermolecular dearomatization of β -naphthol derivatives with electrophilic disulfurating reagents catalyzed *p*-TsOH

先导化合物而受到广泛的关注。2018 年, Ranu 课题组^[93]以苯乙烯基硒氰酸酯和二芳基二硒醚作为硒化试剂, 在二甲亚砜和 Cs_2CO_3 存在的条件下实现了 β -萘酚 α 位 C—H 键硒化反应(Scheme 51)。该反应具有广泛的底物适用性, 无论是吸电子还是给电子基团取代的苯乙烯基硒氰酸酯或二芳基二硒醚, 均能与 β -萘酚顺利反应得到相应的硒化产物。

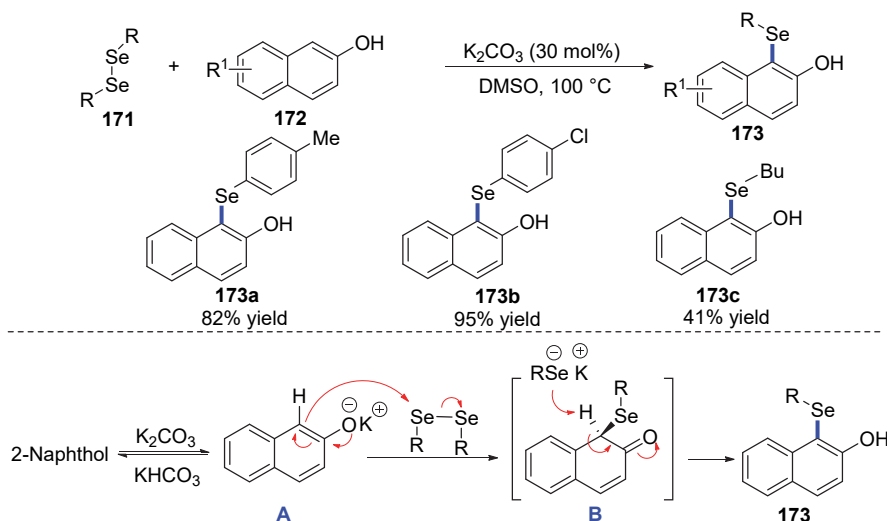
2019 年, Rampon 课题组^[94]报道了碱催化的二苯基

二硒醚对 β -萘酚的区域选择性硒化反应(Scheme 52)。苯环上不同吸电子或给电子基团取代的二苯基二硒醚均是合适的硒化试剂, 此外, 二丁基二硒醚也能耐受。该体系无需金属参与, 高效环保, 对于制备芳基硫醚类化合物也同样适用。机理研究表明, 碱与 β -萘酚发生酸碱反应产生 2-萘酚阴离子 **A**, 随后该离子中间体与二苯基二硒醚发生亲核取代反应形成中间体 **B**, 再芳构化后得到硒化产物。



图式 51 碱介导的 β -萘酚的硒化反应

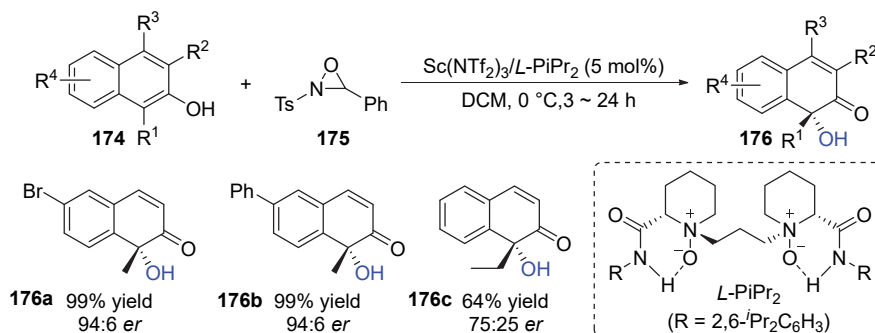
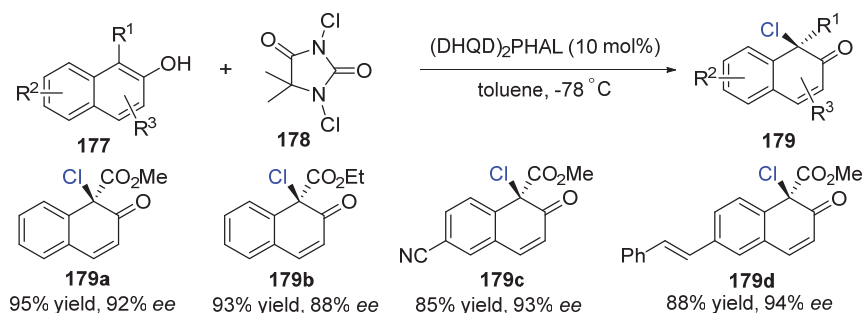
Scheme 51 Base mediated selenation of β -naphthols

图式 52 碱促进的 β -萘酚的区域选择性硒化反应Scheme 52 Base-promoted regioselective selenization of β -naphthols

2017 年, 冯小明课题组^[95]报道了以 3-苯基-2-甲苯磺酰基-1,2-氧杂吡丙啶作为氧化剂, 铈配合物催化的 β -萘酚的不对称羟基化去芳构化(Scheme 53). 此反应条件温和, 有较好的底物适用范围, 6 位被不同基团如溴原子、甲氧基、芳基、烷基、烯基或炔基等基团取代的 β -萘酚均能参与反应, 并获得高对映体选择性和高产率, 但当 β -萘酚邻位有基团时会由于空间位阻导致反应性下降.

2.3 β -萘酚 α 位 C—X (X 为卤素) 键的构建

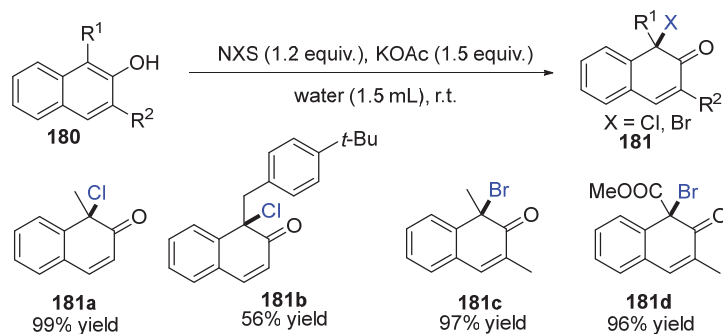
不对称去芳构化催化反应除了用来构建碳-碳键外, 对于碳-卤键的构建也是一种高效可行的方法. 2015 年, 游书力课题组^[96]在手性催化剂金鸡碱衍生物氢化奎尼定 1,4-(2,3-二氮杂萘)二醚[(DHQD)₂PHAL]存在的条件下, 实现了 1,3-二氯-5,5-二甲基海因(DCDMH)与 β -萘酚的氯化去芳构化反应(Scheme 54).

图式 53 铈配合物催化的 β -萘酚去芳构化不对称羟基化反应Scheme 53 Asymmetric hydroxylative dearomatization of β -naphthols catalyzed by scandium complex图式 54 金鸡碱衍生物催化 β -萘酚的去芳构化氯化反应Scheme 54 Dearomatic chlorination of β -naphthols catalyzed by cinchona derivatives

2016 年, 孙伟课题组^[97]报道了在天然无毒的水溶液中 *N*-卤代琥珀酰亚胺(NXS, X=Cl, Br)对 β -萘酚的直接卤化去芳构化反应(Scheme 55). 当进行氯化或溴化去芳构化时, 该反应具有较好的适用范围. 较为遗憾的是, *N*-碘琥珀酰亚胺(NIS)在该条件下不能与 β -萘酚反应.

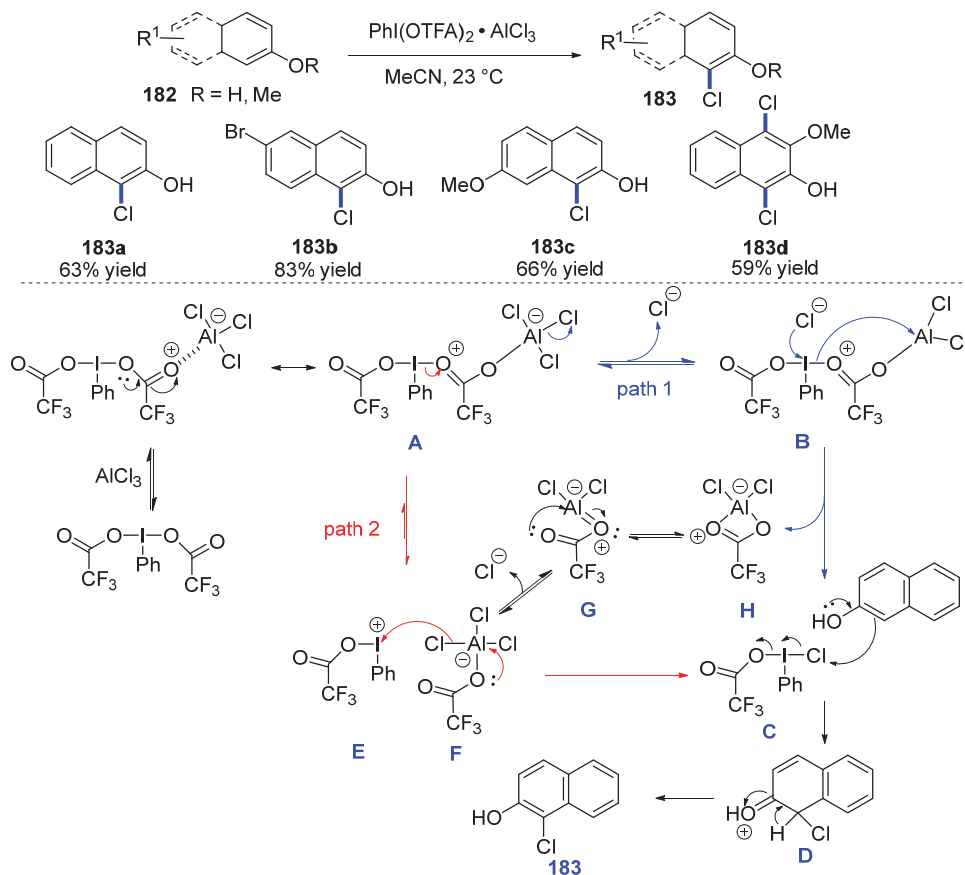
芳香氯化物和溴化物广泛存在于天然产物中, 在多个领域有广泛应用^[98-99]. 2018 年 Solorio-Alvarado 课题组^[98]使用低廉的双[(三氟乙酰氧基)碘苯](PIFA)和 AlCl_3

原位生成的碘(III)基氯化试剂, 实现了酚类和酚醚类化合物的直接和高度区域选择性邻位亲电氯化反应(Scheme 56), 该反应温和, 适用范围广泛, 对于含有给电子基团或吸电子基团的萘酚、苯酚及其醚类化合物都能以较高的效率在邻位进行区域选择性氯化. 对于反应机理, 作者提出, PIFA 与 AlCl_3 配合后, 其共振式 **A** 可通过两种可能的路径参与反应, 路径 1 中, **A** 释放的氯离子进攻其碘亲电中心, 产生铝酸盐 **H** 和中间体 **C**; 路径 2 则是 **A** 发生解离得到 **E** 和 **F**, **F** 通过释放氯离子进攻 **E**



图式 55 *N*-卤代琥珀酰亚胺对 β -萘酚的去芳构化卤化反应

Scheme 55 Dearomatic halogenation of β -naphthols with *N*-halogenated succinimides



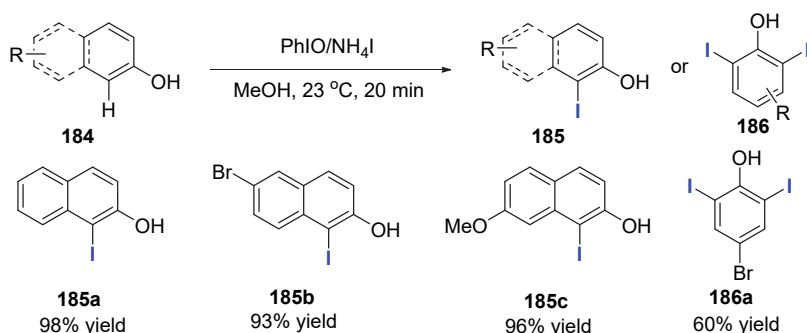
图式 56 PIFA- AlCl_3 介导的酚类和萘醚的邻位氯化反应

Scheme 56 PIFA- AlCl_3 mediated *ortho*-chlorination of phenols and naphthalene ethers

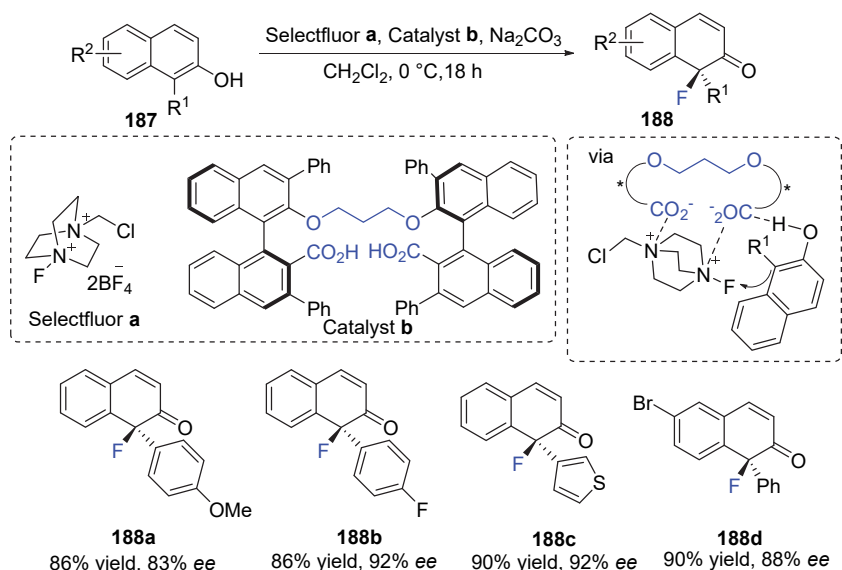
得到中间体 **C**。其次, β -萘酚 α 位电子进攻通过两条途径均获得的中间产物 **C** 而得到中间体 **D**, 随后失去质子获得最终产物邻氯萘酚。类似地, 在此研究基础上, 2019 年该课题组^[99]使用聚亚碘酰苯(PhIO)_n 与 AlCl₃ 或 AlBr₃ 也高效实现了芳烃的直接 C—H 氯化或溴化反应。此外, 该课题组^[100]还报道了以亚碘酰苯(PhIO)结合 NH₄I 作为廉价的碘原子来源实现 β -萘酚 α 位的亲电碘化反应 (Scheme 57)。该方法温和高效, 避免了使用昂贵碘化试剂, 为难以进行的碘化反应提供了一种简单有效的新方法。

氟原子具有强电负性, 将其引入有机化合物中会改

变该化合物的物理特性, 因此含氟化合物医药、新材料和农业等领域具有广泛应用^[16-17,27]。2020 年 Hamashima 课题组^[101]利用二羧酸化合物作为相转移催化剂, 实现了 β -萘酚的不对称去芳构化氟化反应 (Scheme 58), 得到了高度对映选择性的手性 1-氟化萘酮衍生物。在此反应中, 作者认为固态相中不溶于二氯甲烷的氟化试剂 **a** 与二羧酸催化剂 **b** 发生离子交换反应后形成的复合物转移至液相中参与反应, 随后 β -萘酚通过氢键作用与该复合物结合并完成反应得到目标产物。该反应为构建氟化萘酮衍生物提供了一条有效途径。



图式 57 PhIO-NH₄I 介导的酚类的碘化反应
Scheme 57 Iodination of phenols mediated by PhIO-NH₄I



图式 58 二羧酸盐催化 β -萘酚的不对称去芳构化氟化反应
Scheme 58 Asymmetric dearomative fluorination of β -naphthols catalyzed by dicarboxylate

2.4 β -萘酚 α 位 C—P 键的构建

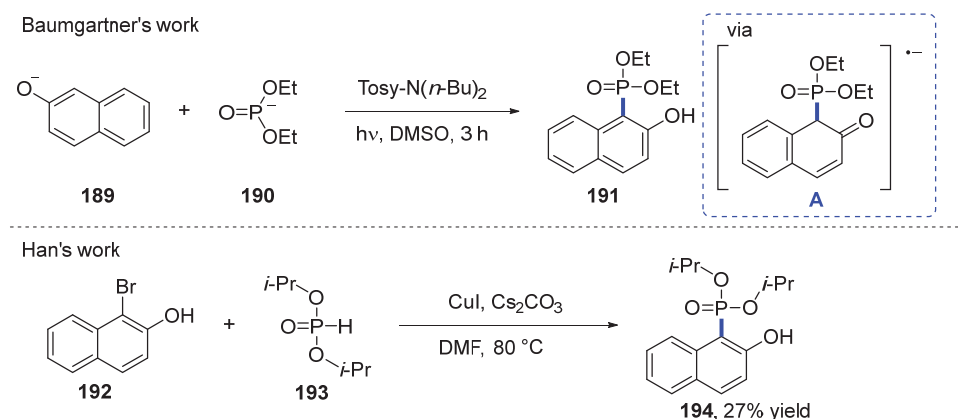
含磷芳族化合物被广泛应用于有机合成、材料科学和无机化学等领域。在过去几十年中, 关于在 β -萘酚 α 位引入磷酰基构建碳-磷键的相关反应已有报道。2010 年, Baumgartner 课题组^[102]报道了在电子受体 *N,N*-二丁

基对甲苯磺酰胺存在的条件下, β -萘酚氧负离子与亚磷酸二乙酯阴离子经过光诱导合成 1-(2-萘氧基)二乙基膦酸酯的反应 (Scheme 59)。作者提出反应可能的机制是, 萘氧负离子经光诱导将电子转移给电子受体形成萘氧自由基, 随后与亚磷酸二乙酯阴离子作用形成自由基阴

离子 **A**, 随后再通过电子转移和芳构化得到产物. 2014 年, 韩立彪课题组^[103]报道了无需配体的过渡金属铜催化 β -萘酚卤化物与 H-次磷酸盐的交叉偶联反应(Scheme 59), 得到 α 位磷酰基取代的萘酚, 但产率仅为 27%.

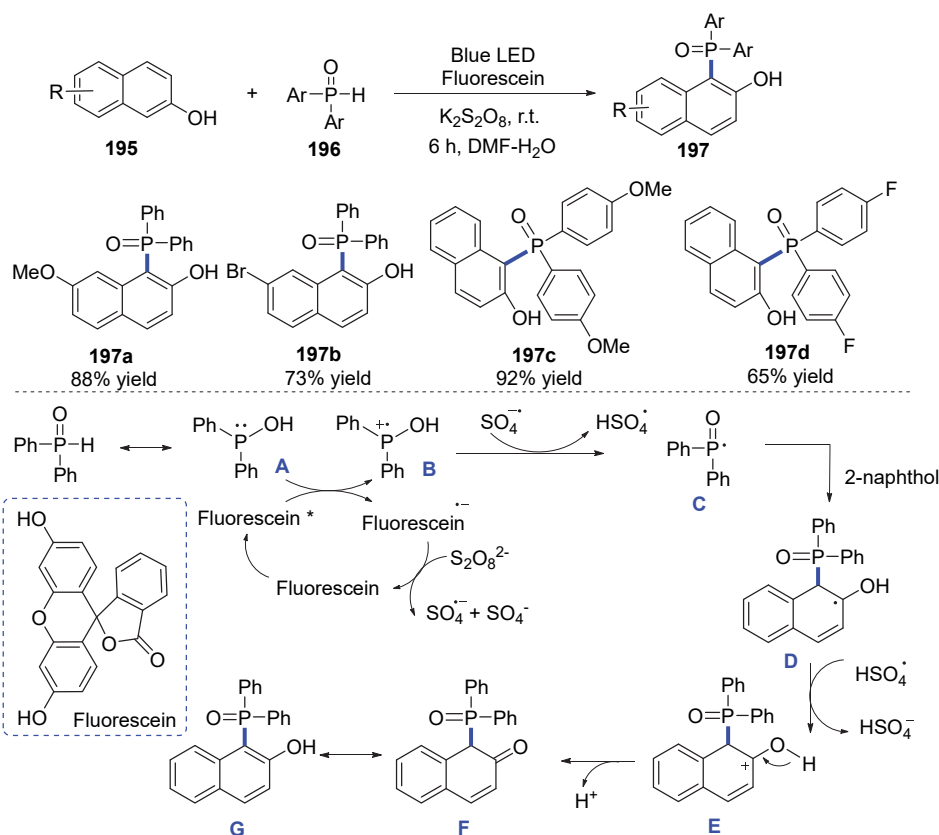
2021 年, 袁金伟课题组^[104]报道了光促进的二芳基磷氧化物与 β -萘酚氧化还原交叉偶联反应(Scheme 60). 作者提出了可能的反应机制: 在蓝色 LED 光照射下产

生的激发态荧光素从二苯基氧化磷的互变异构体 **A** 获得一个电子, 得到荧光素自由基阴离子和自由基阳离子中间体 **B**; 随后, 自由基阳离子中间体 **B** 通过 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 得到自由基 **C**, β -萘酚捕获亲核的自由基 **C** 并生成自由基 **D**. 中间体 **D** 通过单电子转换(SET)过程提供相应的碳正离子中间体 **E**, 随后失去一个质子得并发生互变异构得到最终产物.



图式 59 β -萘酚 α 位的磷酰化偶联反应

Scheme 59 Phosphorylation coupling reaction of β -naphthols at α -position



图式 60 可见光诱导的 β -萘酚与二芳基磷氧化物的交叉偶联反应

Scheme 60 Visible-light induced cross-coupling reaction of β -naphthols with diarylphosphine oxides

3 总结和展望

近些年, 通过对 β -萘酚 α 位进行结构修饰, 如C—C键、C—S键或C—N键等键的构建获得的一系列化合物在医药、有机合成、农业、化妆品行业和材料科学等领域具有广泛的应用. 近年来, 基于 β -萘酚的化学反应取得了很大的进展, 发展了许多新颖高效的合成方法, 拓宽了各类偶联试剂和底物类型; 而且相对于许多传统的方法而言, 更加符合绿色化学与原子经济的理念, 如使用可见光催化或温和环保的Lewis酸或Brønsted酸催化的偶联反应, 避免了过渡金属的使用; 以天然绿色的水作为反应溶剂以减少有机溶剂的使用; 通过多组分反应一锅合成的方法减少了反应步骤和反应时间, 且大大提高了原子利用率; 以及使用微波辅助的方法提高了反应效率等. 但尽管如此, 开发新的基于 β -萘酚 α 位的化学反应仍然具有一定的挑战, 如目前尚没有C—Si、C—B键构建方法的报道. 但我们相信, 随着化学合成等各个领域的发展, 会有越来越多的简单高效、温和环保的合成策略和方法脱颖而出, β -萘酚的化学反应类型会更加丰富.

References

- [1] Zhu, M.; Wang, D.-C.; Xie, M.-S.; Qu, G.-R.; Guo, H.-M. *Chem.-Eur. J.* **2018**, *24*, 15512.
- [2] Niu, L.-F.; Xin, Y.-C.; Wang, R.-L.; Jiang, F.; Xu, P.-F.; Hui, X.-P. *Synlett* **2010**, 765.
- [3] Montesinos-Magraner, M.; Cantón, R.; Vila, C.; Blay, G.; Fernández, I.; Muñoz, M. C.; Pedro, J. R. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 60101.
- [4] Kaya, U.; Chauhan, P.; Mahajan, S.; Deckers, K.; Valkonen, A.; Rissanen, K.; Enders, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 15358.
- [5] Li, C.-Y.; Xiang, M.; Zhang, J.; Li, W.-S.; Zou, Y.; Tian, F.; Wang, L.-X. *Org. Biomol. Chem.* **2021**, *19*, 7690.
- [6] Singh, R. K.; Dhiman, A.; Chaudhary, S.; Prasad, D. N.; Kumar, S. *Curr. Org. Chem.* **2020**, *24*, 487.
- [7] Li, G.-T.; Gu, Q.; You, S.-L. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 4273.
- [8] Bai, P.; Li, X.; Zhu, L.; Li, X. *Petrochem. Technol.* **2005**, *34*, 891 (in Chinese).
(白鹏, 李晓峰, 朱良伟, 李鑫钢, 石油化工, **2005**, *34*, 891.)
- [9] Li, Z.; Feng, C.-L.; Hei, L.-Y.; Gui, J.-Z.; Liu, D.-S. *Chin. J. Synth. Chem.* **2015**, *23*, 1074 (in Chinese).
(李珍, 冯翠兰, 黑莉楹, 桂建舟, 刘道胜, 合成化学, **2015**, *23*, 1074.)
- [10] Cai, H.; Ouyang, K.; Yang, N. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, *39*, 1456 (in Chinese).
(蔡瀚, 欧阳昆冰, 阳年发, 有机化学, **2019**, *39*, 1456.)
- [11] Dou, Y.; Huang, X.; Wang, H.; Yang, L.; Li, H.; Yuan, B.; Yang, G. *Green Chem.* **2017**, *19*, 2491.
- [12] Parumala, S. K. R.; Peddinti, R. K. *Green Chem.* **2015**, *17*, 4068.
- [13] Wang, H.-H.; Shi, T.; Gao, W.-W.; Wang, Y.-Q.; Li, J.-F.; Jiang, Y.; Hou, Y.-S.; Chen, C.; Peng, X.; Wang, Z. *Chem.-Asian J.* **2017**, *12*, 2675.
- [14] Jia, L.; Gao, S.; Xie, J.; Luo, M. *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 3840.
- [15] Jia, L.; Tang, Q.; Luo, M.; Zeng, X. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 5082.
- [16] Adachi, K.; Ohira, Y.; Tomizawa, G.; Ishihara, S.; Oishi, S. *J. Fluorine Chem.* **2003**, *120*, 173.
- [17] Araki, K.; Katagiri, T.; Inoue, M. *J. Fluorine Chem.* **2014**, *157*, 41.
- [18] Li, J.-Z.; Mei, L.; Cai, X.-E.; Zhang, C.-C.; Cao, T.-T.; Huang, X.-J.; Liu, Y.-L.; Wei, W.-T. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 2691.
- [19] Yu, X.-C.; Zheng, Y.-N.; Zhang, J.-H.; Zhang, J.; Liu, F.-L.; Tang, K.; Li, T.; Wei, W.-T. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2022**, *10*, 6057.
- [20] Li, L.; Li, J.-Z.; Sun, Y.-B.; Luo, C.-M.; Qiu, H.; Tang, K.; Liu, H.; Wei, W.-T. *Org. Lett.* **2022**, *24*, 4704.
- [21] Li, S.; Yang, X.; Wang, Y.; Zhou, H.; Zhang, B.; Huang, G.; Zhang, Y.; Li, Y. *Adv. Synth. Catal.* **2019**, *361*, 4748.
- [22] Zhang, Y.; Li, S.; Zhu, Y.; Yang, X.; Zhou, H.; Li, Y. *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 6261.
- [23] Gao, H.; Xu, Q.-L.; Keene, C.; Yousufuddin, M.; Ess, D. H.; Kürti, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 566.
- [24] Chaudhary, A. *Mol. Diversity* **2021**, *25*, 1211.
- [25] Vargas, J. A. M.; Day, D. P.; Burtoloso, A. C. B. *Eur. J. Org. Chem.*, **2021**, 2021, 741.
- [26] (a) Wang, H. *Chirality* **2010**, *22*, 827.
(b) Tkachenko, N. V.; Bryliakov, K. P. *Mini-Rev. Org. Chem.* **2019**, *16*, 392.
(c) An, J.; Bandini, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 2020, 4087.
(d) Montesinos-Magraner, M.; Vila, C.; Blay, G.; Pedro, J. R. *Synthesis* **2016**, *48*, 2151.
- [27] Das, B.; Reddy, C. R.; Sindhu, C.; Sudhakar, C.; Nagendra, S. *Synthesis* **2010**, 3731.
- [28] Huo, C.; Kang, L.; Xu, X.; Jia, X.; Wang, X.; Yuan, Y.; Xie, H. *Tetrahedron* **2014**, *70*, 1055.
- [29] Wu, S.; Dong, J.; Zhou, D.; Wang, W.; Liu, L.; Zhou, Y. *J. Org. Chem.* **2019**, *85*, 14307.
- [30] Suzuki, N.; Tsuchihashi, S.; Nakata, K. *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 1456.
- [31] Shaterian, H. R.; Hosseini, A.; Ghashang, M. *Synth. Commun.* **2008**, *38*, 3375.
- [32] Khazaei, A.; Abbasia, F.; Moosavi-Zare, A. R. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 1388.
- [33] Ghorbani-Choghamarani, A.; Rashidimoghadam, S. *Chin. J. Catal.* **2014**, *35*, 1024.
- [34] Gong, K.; Wang, H.; Ren, X.; Wang, Y.; Chen, J. *Green Chem.* **2015**, *17*, 3141.
- [35] Darbandi, H.; Kiyani, H. *Curr. Organocatal.* **2020**, *7*, 34.
- [36] Lohar, T.; Mane, A.; Kamat, S.; Salunkhe, R. *Polycyclic Aromat. Compd.* **2018**, *40*, 1210.
- [37] Yu, L.; Xie, X.; Wu, S.; Wang, R.; He, W.; Qin, D.; Liu, Q.; Jing, L. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 3675.
- [38] Lan, J.-P.; Lu, Y.-N.; Chen, K.-W.; Jiang, F.; Gao, F.; Zhang, Y.-C.; Shi, F. *Synthesis* **2020**, *52*, 3684.
- [39] An, J.; Lombardi, L.; Grilli, S.; Bandini, M. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 7380.
- [40] Jin, M.; Ren, W.; Qian, D.-W.; Yang, S.-D. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 7015.
- [41] Das, B. G.; Shah, S.; Das, A.; Singh, V. K. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 6262.
- [42] Yang, B.; Zhai, X.; Feng, S.; Shao, Z. *Org. Chem. Front.* **2018**, *5*, 2794.
- [43] Tang, S.-B.; Tu, H.-F.; Zhang, X.; You, S.-L. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 6130.
- [44] Fu, Z.; Zhu, J.; Guo, S.; Lin, A. *Chem. Commun.* **2021**, 57, 1262.
- [45] Wang, D.-C.; Cheng, P.-P.; Yang, T.-T.; Wu, P.-P.; Qu, G.-R.; Guo, H.-M. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 7865.
- [46] Ding, L.; Wu, W.-T.; Zhang, L.; You, S.-L. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 5861.
- [47] Zhang, Y.; Wang, H.; Yu, H.; Sun, X. *RSC Adv.* **2022**, *12*, 11967.
- [48] Qian, X.; Han, J.; Wang, L. *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 607.
- [49] Ghosh, M. K.; Rzymkowski, J.; Kalek, M. *Chem.-Eur. J.* **2019**, *25*, 1.
- [50] Reiss, H.; Shalit, H.; Vershinin, V.; More, N. Y.; Forckosh, H.; Pappo, D. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 7950.
- [51] Chen, Y.-H.; Cheng, D.-J.; Zhang, J.; Wang, Y.; Liu, X.-Y.; Tan, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15062.
- [52] Wang, J.-Z.; Zhou, J.; Xu, C.; Sun, H.; Kürti, L.; Xu, Q.-L. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5202.

- [53] Moliterno, M.; Cari, R.; Puglisi, A.; Antenucci, A.; Sperandio, C.; Moretti, E.; Sabato, A. D.; Salvio, R.; Bella, M. *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 6635.
- [54] Coombs, G.; Sak, M. H.; Miller, S. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *132*, 2897.
- [55] Utepova, I. A.; Nemytov, A. I.; Ishkhanian, V. A.; Chupakhin, O. N.; Charushin, V. N. *Tetrahedron* **2020**, *76*, 131391.
- [56] Wang, J.; Zhao, Y.; Gao, H.; Gao, G.-L.; Yang, C.; Xia, W. *Asian J. Org. Chem.* **2017**, *6*, 1402.
- [57] Tkachenko, N. V.; Bryliakov, K. P. *Mini-Rev. Org. Chem.* **2019**, *16*, 392.
- [58] Horibe, T.; Nakagawa, K.; Hazeyama, T.; Takeda, K.; Ishihara, K. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 13677.
- [59] Narute, S.; Parnes, R.; Toste, F. D.; Pappo, D. J. *Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 16553.
- [60] Matsushita, M.; Kamata, K.; Yamaguchi, K.; Mizuno, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6632.
- [61] Yan, P.; Sugiyama, Y.; Takahashi, Y.; Kinemuchi, H.; Temma, T.; Habaue, S. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 4325.
- [62] Tian, J.-M.; Wang, A.-F.; Yang, J.-S.; Zhao, X.-J.; Tu, Y.-Q.; Zhang, S.-Y.; Chen, Z.-M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 11023.
- [63] Wu, L.-Y.; Usman, M.; Liu, W.-B. *Molecules* **2020**, *25*, 852.
- [64] Qi, L.-W.; Li, S.; Xiang, S.-H.; Wang, J.; Tan, B. *Nat. Catal.* **2019**, *2*, 314.
- [65] He, Z.; Pulis, A. P.; Procter, D. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 7813.
- [66] Kimura, T.; Watanabe, M.; Kashiwamura, G.; Sakurada, J.; Satoh, T. *Synthesis* **2013**, *45*, 659.
- [67] Wang, D.; Tong, X. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 6392.
- [68] Deng, T.; Wang, H.; Cai, C. *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, *2015*, 1569.
- [69] Narute, S.; Pappo, D. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 2917.
- [70] Li, Z.; Peng, J.; He, C.; Xu, J.; Ren, H. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 5768.
- [71] Liu, L.; Ji, X.; Dong, J.; Zhou, Y.; Yin, S.-F. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 3138.
- [72] Kaicharla, T.; Roy, T.; Thangaraj, M.; Gonnade, R. G.; Biju, A. T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 10061.
- [73] Kaicharla, T.; Jacob, A.; Gonnade, R. G.; Biju, A. T. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 8219.
- [74] Jacob, A.; Roy, T.; Kaicharla, T.; Biju, A. T. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 11269.
- [75] Zhao, H.; Shen, P.; Sun, D.; Zhai, H.; Zhao, Y. *Front. Chem.* **2021**, *9*, 711257.
- [76] Jin, R.; Patureau, F. W. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 4491.
- [77] Conde, A.; Sabenya, G.; Rodríguez, M.; Postils, V.; Luis, J. M.; Dí-az-Requejo, M. M.; Costas, M.; Pérez, P. J. *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 6640.
- [78] Wang, D.-K.; Li, L.-B.; Liu, F.-L.; Qiu, H.; Li, J.-Z.; Zhang, J.; Deng, C.; Wei, W.-T. *ACS Cent. Sci.* **2022**, *8*, 1028.
- [79] Liu, L.-X. *Curr. Org. Chem.* **2010**, *14*, 1099.
- [80] Yu, F.; Xu, H.; Asiri, A. M.; Marwani, H. M.; Zhang, Z. *Synth. Commun.* **2019**, *49*, 704.
- [81] Nan, J.; Liu, J.; Zheng, H.; Zuo, Z.; Hou, L.; Hu, H.; Wang, Y.; Lu-an, X. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 2356.
- [82] Yi, J.-C.; Tu, H.-F.; You, S.-L. *Org. Biomol. Chem.* **2018**, *16*, 8700.
- [83] Bai, L.; Luo, X.; Ge, Y.; Wang, H.; Liu, J.; Wang, Y.; Luan, X. *CCS Chem.* **2022**, *4*, 1054.
- [84] Shomali, A.; Valizadeh, H.; Noorshargh, S. *Lett. Org. Chem.* **2017**, *14*, 409.
- [85] Dong, W.; Ren, H. *Chin. J. Chem. Educ.* **2020**, *41*, 56 (in Chinese). (董伟, 任红, 化学教育, **2020**, *41*, 56.)
- [86] Liu, T.-T.; Yan, J.-Z.; Cheng, X.-W.; Duan, P.; Zeng, Y.-F. *J. Chem. Res.* **2021**, *45*, 486.
- [87] Anjaiah, C.; Nagamani, M.; Lincoln, C. A.; Ashok, D. *Russ. J. Gen. Chem.* **2017**, *87*, 2930.
- [88] Xiao, F.; Tian, J.; Xing, Q.; Huang, H.; Deng, G.-J.; Liu, Y. *Sustainable Chem.* **2017**, *2*, 428.
- [89] Wang, D.; Guo, S.; Zhang, R.; Lin, S.; Yan, Z. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 54377.
- [90] Xiao, F.; Chen, S.; Tian, J.; Huang, H.; Liu, Y.; Deng, G.-J. *Green Chem.* **2016**, *18*, 1538.
- [91] Zhou, K.; Chen, M.; Yao, L.; Wu, J. *Org. Chem. Front.* **2018**, *5*, 371.
- [92] Zhang, S.-S.; Xue, J.; Gu, Q.; Jiang, X.; You, S.-L. *Org. Biomol. Chem.* **2021**, *19*, 8761.
- [93] Ghosh, T.; Mukherjee, N.; Ranu, B. C. *ACS Omega* **2018**, *3*, 17540.
- [94] Lima, D. B.; Santos, P. H. V.; Fiori, P.; Badshah, G.; Luz, E. Q.; Seckler, D.; Rampon, D. S. *ChemistrySelect* **2019**, *4*, 13558.
- [95] Zhang, Y.; Liao, Y.; Liu, X.; Xu, X.; Lin, L.; Feng, X. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 6645.
- [96] Yin, Q.; Wang, S.-G.; Liang, X.-W.; Gao, D.-W.; Zheng, J.; You, S.-L. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 4179.
- [97] Zhang, Z.; Sun, Q.; Xu, D.; Xia, C.; Sun, W. *Green Chem.* **2016**, *18*, 5485.
- [98] Nahide, P. D.; Ramadoss, V.; Juárez-Ornelas, K. A.; Satkar, Y.; Ortiz-Alvarado, R.; Cervera-Villanueva, J. M. J.; Alonso-Castro Á. J.; Zapata-Morales J. R.; Ramírez-Morales, M. A.; Ruiz-Padilla A. J.; Devezé-Álvarez M. A.; Solorio-Alvarado C. R. *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, *2018*, 485.
- [99] Satkar, Y.; Yera-Ledesma, L. F.; Mali, N.; Patil, D.; Navarro-Santos, P.; Segura-Quezada, L. A.; Ramírez-Morales, P. I.; Solorio-Alvarado C. R. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 4149.
- [100] Segura-Quezada, A.; Satkar, Y.; Patil, D.; Mali, N.; Wrobel, K.; González, G.; Zárraga, R.; Ortiz-Alvarado, R.; Solorio-Alvarado C. R. *Tetrahedron Lett.* **2019**, *60*, 1551.
- [101] Egami, H.; Rouno, T.; Niwa, T.; Masuda, K.; Yamashita, K.; Hamashima, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 14101.
- [102] Blanco, G. A.; Baumgartner, M. T. *New J. Chem.* **2010**, *34*, 2306.
- [103] Xiong, B.; Li, M.; Liu, Y.; Zhou, Y.; Zhao, C.; Goto, M.; Yin, S.-F.; Han, L.-B. *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 781.
- [104] Yuan, J.; Liu, Y.; Ge, Y.; Dong, S.; Song, S.; Yang, L.; Xiao, Y.; Zhang, S.; Qu, L. *Chin. J. Org. Chem.* **2021**, *41*, 4738 (in Chinese). (袁金伟, 刘燕, 葛元元, 董少轩, 宋赛依, 杨亮茹, 肖咏梅, 张守仁, 屈凌波, 有机化学, **2021**, *41*, 4738.)

(Zhao, C.)