

全碳体系的 5-endo-Trig 自由基环化反应研究进展

郑汉良 苏静雯 周雨露 朱钢国*

(浙江师范大学化学系 先进催化材料教育部重点实验室 浙江金华 321004)

摘要 5-endo-trig 自由基环化是快速构筑五元环的理想方法之一。Baldwin-Beckwith 规则指出,受立体电子效应影响,5-endo-trig 自由基环化通常是动力学不利的。近年来,化学工作者一直致力于探索促进 5-endo-trig 自由基环化的新策略,以期发展高效、高选择性的五元碳环或杂环化合物的合成方法。综述了 4-戊烯基自由基 5-endo 环化的最新进展,总结归纳了主要的促进策略,希望推动 5-endo-trig 自由基环化反应的进一步设计和发展。

关键词 自由基; 5-endo-trig 环化; 五元环; 构象限制; 极性效应

Recent Advances on 5-endo-Trig Radical Cyclization of All-Carbon Systems

Zheng, Hanliang^a Su, Jingwen^a Zhou, Yulu^a Zhu, Gangguo^{*,a}

(^a Key Laboratory of the Ministry of Education for Advanced Catalysis Materials, Department of Chemistry, Zhejiang Normal University, Jinhua, Zhejiang 321004)

Abstract The 5-endo-trig radical closure has emerged as an ideal method for the fast assembly of five-membered rings. It is believed to be kinetically disfavored due to the stereoelectronic disadvantages, so it is recognized as a disfavored process according to the Baldwin-Beckwith rules. Despite the challenges, continuous efforts have been devoted to develop effective strategies that enable 5-endo-trig radical cyclization. The recent advances on 5-endo-trig closure of 4-pentenyl radicals are summarized and the common strategies for accelerating the cyclization are analyzed, which will be valuable for the design and development of novel radical 5-endo-trig processes.

Keywords radical; 5-endo-trig cyclization; five-membered rings; conformational constraint; polar effect

五元碳环例如环戊烷、环戊烯和环戊烯酮在合成化学与药物化学中被广泛应用,因此,发展新型五元碳环的合成方法是有机化学研究的重要内容之一^[1]。近年来,随着自由基产生方式与反应模式的持续创新与发展,自由基碳环化反应作为一种温和、高效、官能团兼容性良好的策略,在五元碳环构筑中发挥了重要作用^[2]。Baldwin 规则是一个判断环化反应能否发生的经验规则,该规则以 *n*-(*exo/endo*)-(dig/trig/tet)的方式描述关环模式,其中, *n* 代表环中的原子个数; *exo/endo* 表示环合时断键的位置, *endo* 代表断裂的不饱和键处于新生成环的环内, *exo* 代表断裂的不饱和键处于新生成环的环外; dig/trig/tet 表示被进攻碳原子的杂化态, dig 对应 sp 杂化, trig 对应 sp^2 杂化, tet 对应 sp^3 杂化。现有自由基环化模式中,最常见的是 5-*exo* 环化反应^[3],这是因为 5-*exo* 自

由基环化反应速率较高,更容易发生。但是, 5-*exo* 环化通常只被用于甲基环戊烷衍生物的构建。相对而言, 5-*endo* 环化后可以通过不同的淬灭方式发散性地构筑不同结构的五元碳环,是一种更具潜力的五元碳环合成策略。然而, Baldwin-Beckwith 规则^[4]指出,受立体电子效应影响, 5-*endo-trig* 自由基关环(如 4-戊烯基自由基的 5-*endo* 环化,见 Scheme 1)是一种不利的环化模式。在其环化过渡态中,碳自由基进攻 π 键的角度较大程度偏离了 Bürgi-Dunitz 角^[5],导致轨道重叠不充分,造成其环化速率较低(一般 $< 10^2 \text{ s}^{-1}$),难以实现。因此,通过 5-*endo-trig* 自由基环化构筑五元碳环还面临较大挑战。

2002 年, Ishibashi 等^[6]系统综述了 5-*endo-trig* 自由基环化反应的研究进展。自 1965 年报道以来,许多 5-*endo-trig* 自由基环化反应相继被发现,实现了一系列

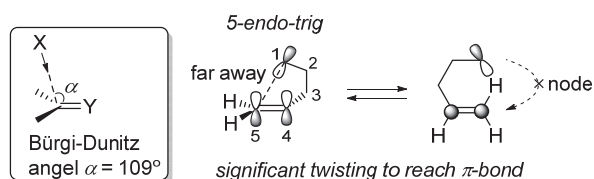
* Corresponding author. E-mail: gangguo@zjnu.cn

Received September 24, 2022; revised October 13, 2022; published online October 31, 2022.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22071218, 22203076).

国家自然科学基金(Nos. 22071218, 22203076)资助项目。

五元环的快速合成. 然而, 绝大多数反应被用于氮杂或氧杂五元环的构筑, 而五元碳环的合成还很少见. 近年来, 随着高精度量子计算化学在环化规律研究中的应用^[7], 大量与环化过程密切相关的反应能量变化、过渡态结构与能量、轨道重叠等方面的信息被揭示, 使得化学工作者对自由基环化反应规律的认识进一步加深, 从而促进了 5-endo-trig 自由基环化反应的发展. 本文将系统总结 2002 年以后发展的 4-戊烯基自由基 5-endo 环化反应, 归纳现有文献中促进 5-endo-trig 自由基环化的有效策略, 希望推动该自由基环化反应的进一步设计、发展及其应用.



图式 1 5-endo-trig 环化的立体电子效应

Scheme 1 Stereoelectronic effects of 5-endo-trig closure

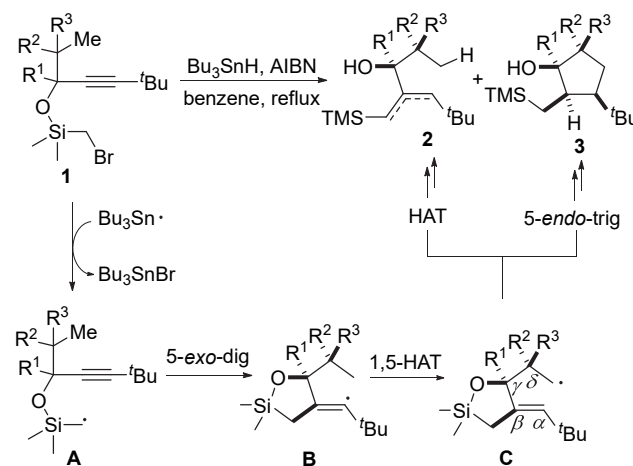
1 构象限制促进的 5-endo-trig 自由基环化反应

2008 年, Malacria 与 Fensterbank 课题组在前期工作的基础上^[8], 以偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂, Bu_3SnH 为氢源, 系统研究了取代基对溴代三甲基硅基炔丙基醚的 5-endo-trig 自由基环化反应的影响^[9]. 反应底物 **1** 经历 $\text{Bu}_3\text{Sn}\cdot$ 攫氢、5-exo-dig 环化、1,5-氢迁移(HAT)^[10]产生关键的烷基自由基中间体 **C**. 随后, **C** 经历 5-endo-trig 环化, 与 Bu_3SnH 分子间 HAT 生成环戊烷衍生物 **3**, 同时再生 $\text{Bu}_3\text{Sn}\cdot$ 自由基. 当然, 自由基 **C** 也可被 Bu_3SnH 直接还原产生副产物 **2**. 实验结果显示, 反应结果与取代基 R^1 、 R^2 、 R^3 的立体位阻密切相关. 当 $\text{R}^1 = \text{tPr}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R}^3 = \text{H}$ 时, 反应以 88% 的收率生成环化产物 **3** (Table 1, Entry 1). 将 R^1 替换为立体位阻较小的 tBu 时, 环化产物 **3** 的收率急剧下降至 33%, 而直接还原副产物 **2** 的收率升高至 52% (Table 1, Entry 2). 若底物中存在两个相邻的季碳中心, 反应收率重新升高至 72% (Table 1, Entry 3). 将 R^1 替换为立体位阻最小的氢原子时, 环化产物的收率又大幅下降到 14% (Table 1, Entry 4). 同时减小 R^1 、 R^2 和 R^3 的立体位阻, 即当 $\text{R}^1 = \text{Et}$, $\text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{H}$ 时, 环化产物收率仅为 21% (Table 1, Entry 5). 上述结果表明, 随着中间体 **C** 中 γ -、 δ -位取代基立体位阻的减小, 5-endo-trig 自由基环化的效率随之明显下降. 作者认为, γ -、 δ -位取代基之间的立体位阻相互作用迫使自由基环化的角度发生改变, 从而促进 5-endo-trig 环化反应. 由此可见, 构象限制是一种促进 5-endo-trig 自由基环化的

有效策略.

表 1 取代基对溴代三甲基硅基炔丙基醚 5-endo-trig 自由基环化反应的影响

Table 1 Effect of substituents on the 5-endo-trig cyclization of bromomethyldimethylsilyl propargyl ethers.



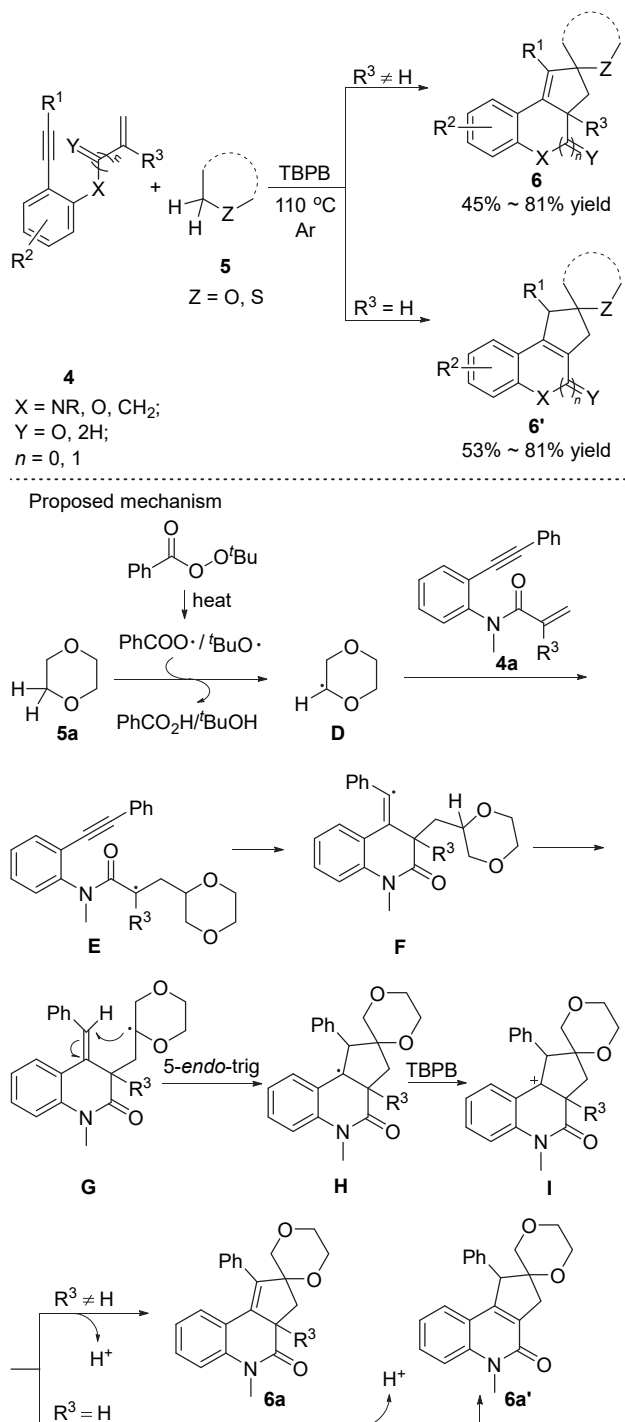
Entry	R^1	R^2	R^3	Yield/%	
				2	3
1	tPr	Me	H	0	88
2	tBu	Me	H	52	33
3	Bn	Me	Me	7	72
4	H	Me	Me	73	14
5	Et	H	H	58	21

2 自旋离域促进的 5-endo-trig 自由基环化反应

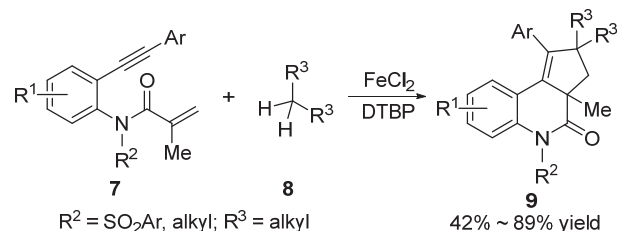
2015 年, 李金恒课题组^[11]报道了过氧化苯甲酸叔丁酯(TBPB)促进的 1,6-或 1,7-烯炔与杂原子取代 $\text{C}(\text{sp}^3)\text{—H}$ 键的[2+2+1]自由基环化反应, 通过罕见的双重 $\text{C}(\text{sp}^3)\text{—H}$ 官能团化过程实现了含有环戊烯结构多环化合物的高效构筑(Scheme 2). 传统[2+2+1]反应大多使用 CO 作为一碳合成子, 而此工作利用自由基介导的氢迁移策略, 以常见、易得的氧或硫原子邻位 $\text{C}(\text{sp}^3)\text{—H}$ 键为一碳合成子, 显著拓展了[2+2+1]反应的适用范围, 为复杂多环骨架的高效构筑提供了新思路.

以 1,4-二氧六环参与的反应为例, 该反应可能经历了如下历程. 首先, TBPB 在加热条件下发生过氧键均裂产生羧基或烷氧自由基. 接着, 它们与 1,4-二氧六环发生分子间 HAT 产生 α -烷氧基自由基 **D**, 继而对烯炔加成产生 α -羧基自由基 **E**. 然后, 相继发生 6-exo-dig 自由基环化、1,5-HAT 产生中间体 **G**. 随后, **G** 发生 5-endo-trig 环化产生苄基自由基 **H**, **H** 再被 TBPB 氧化转化为碳正离子 **I**. 当 $\text{R}^3 \neq \text{H}$ 时, **I** 脱去苄位的质子生成 **6a**; 而当 $\text{R}^3 = \text{H}$ 时, **I** 则脱去羧基 α -位的质子生成热力学更加稳定的产物 **6a'**. 在该反应中, 自由基 **H** 因为自旋可以离

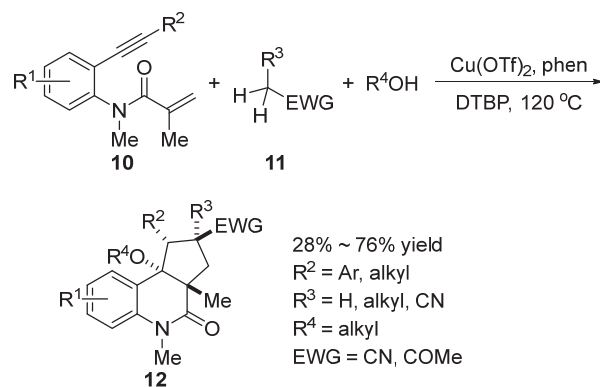
域到邻位的芳环上, 稳定性显著增加, 从而促进了 5-endo-trig 环化反应的发生. 需要指出的是, 由于 $R^3 = H$ 时, 5-endo-trig 自由基环化同样能够顺利发生, 因此, 我们认为, 自由基离域作用相比偕二甲基效应而言, 是一种更有效的促进该反应的关键因素.



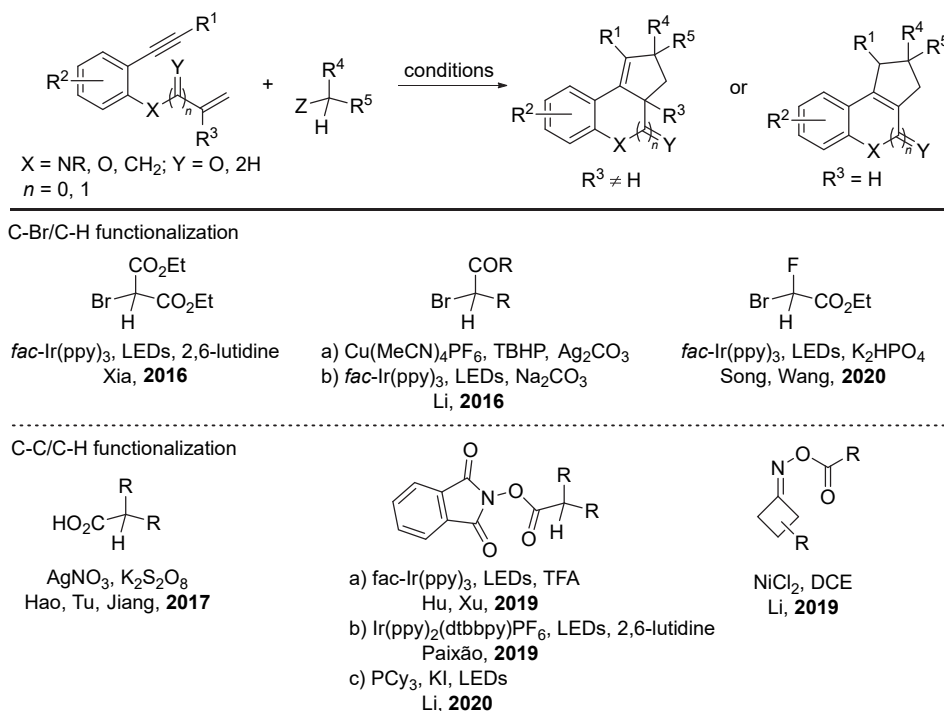
1,7-烯炔与非活化 $C(sp^3)-H$ 键的[2+2+1]自由基环化反应(Scheme 3). 相比李金恒等的工作, 该反应采用更为惰性的 $C(sp^3)-H$ 键为一碳合成子, 进一步拓展了自由基[2+2+1]反应的适用范围. 尽管作者最初提出了自由基-自由基偶联反应构筑环戊烯的反应机理, 但综合他们后续的工作^[13]看, 该反应更倾向于通过 5-endo-trig 自由基环化进行.



2016 年, 李金恒课题^[14]报道了铜催化 1,7-烯炔与活泼 $C(sp^3)-H$ 键的[2+2+1]自由基环化反应(Scheme 4). 他们采用常见的烷基腈或酮作为一碳合成子, 以醇为亲核试剂捕获反应生成的苄基碳正离子, 实现了烷氧基取代多环化合物 12 的高效构筑. 该反应进一步拓展了基于双重 $C(sp^3)-H$ 官能团化的[2+2+1]自由基环化反应适用范围.



除上述基于双重 $C(sp^3)-H$ 键官能团化的[2+2+1]自由基环化反应以外, 化学工作者后续还发展了基于 $C-Br/C-H$ 或 $C-C/C-H$ 官能团化的[2+2+1]环加成反应(Scheme 5). 基于 $C-Br/C-H$ 官能团化的反应包括: 夏吾炯课题组^[15]报道的可见光催化 1,7-烯炔与 α -溴代丙二酸酯的[2+2+1]自由基环化反应; 李金恒课题组报道的铜催化^[16]与可见光催化^[17]的 1,6-或 1,7-烯炔与 α -溴代羰基化合物的[2+2+1]环化反应; 2020 年, 宋



图式 5 不同自由基前体与烯炔的[2+2+1]环化反应

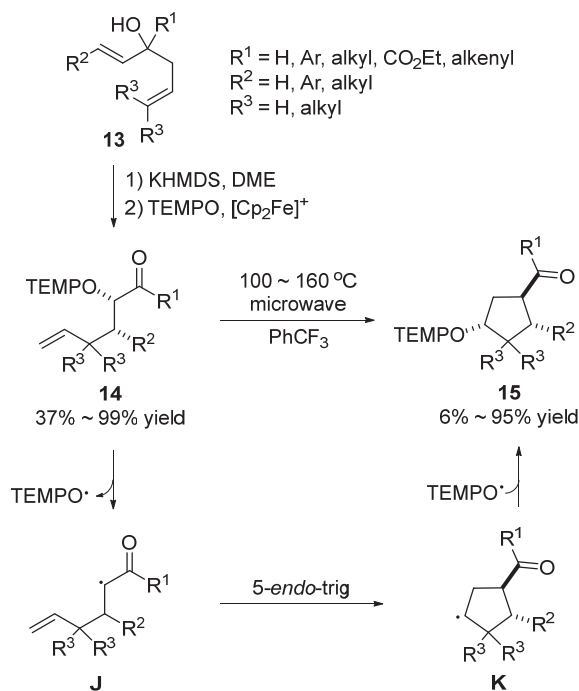
Scheme 5 [2+2+1] radical cyclization of enynes with various radical precursors

红健/汪清民课题组^[18]报道的可见光催化溴代单氟乙酸酯与 1,7-烯炔的[2+2+1]环化反应。基于 C—C/C—H 官能团化的反应包括：2017 年，郝文娟/屠树江/姜波课题组^[19]报道的银催化烷基羧酸与 1,7-烯炔的[2+2+1]自由基环化反应；2019 年，胡秀琴/许鹏飞课题组^[20]与 Paixão 课题组^[21]分别报道的可见光催化 *N*-(酰氧基)邻苯二甲酰亚胺(NHPI 酯)与 1,6-和 1,7-烯炔的[2+2+1]自由基环化反应；2020 年，李金恒课题组^[22]报道的可见光催化、PCy₃与 KI 介导的 NHPI 酯与 1,7-烯炔的[2+2+1]自由基环化反应；李金恒课题组^[23]发展的镍催化环丁酮酯与 1,7-烯炔的[2+2+1]自由基环化反应。由于这些反应所涉及的 5-*endo*-trig 环化历程与 Scheme 2 所示历程基本一致，大都属于自旋离域促进的反应类型，本文不再一一赘述。

3 稳态自由基效应促进的 5-*endo*-trig 环化反应

2020 年，Jahn 课题组^[24]先通过一个阴离子 oxy-Cope 重排反应合成了 α -TEMPO 取代的不饱和酮 **14**，接着，在微波加热条件下相继发生碳-氧键均裂、5-*endo*-trig 自由基环化和自由基-自由基交叉偶联，实现了多取代环戊烷衍生物 **15** 的高效构筑(Scheme 6)。与以往通过自旋离域、偕二甲基效应或构象限制等策略不同的是，作者认为稳态自由基效应是促进该 5-*endo*-trig 自由基环化

的关键，瞬态自由基 **K** 与稳态自由基 TEMPO• 的快速交叉偶联推动了传统较难实现的 5-*endo*-trig 环化反应的发生。遗憾的是，该反应的适用范围还有待提高，部分底物不能反应或者产率很低，一定程度上限制了其应用。

图式 6 稳态自由基效应促进的 5-*endo*-trig 环化反应Scheme 6 Persistent radical effect promoted 5-*endo*-trig radical cyclization.

4 极性效应促进的 5-endo-trig 自由基环化反应

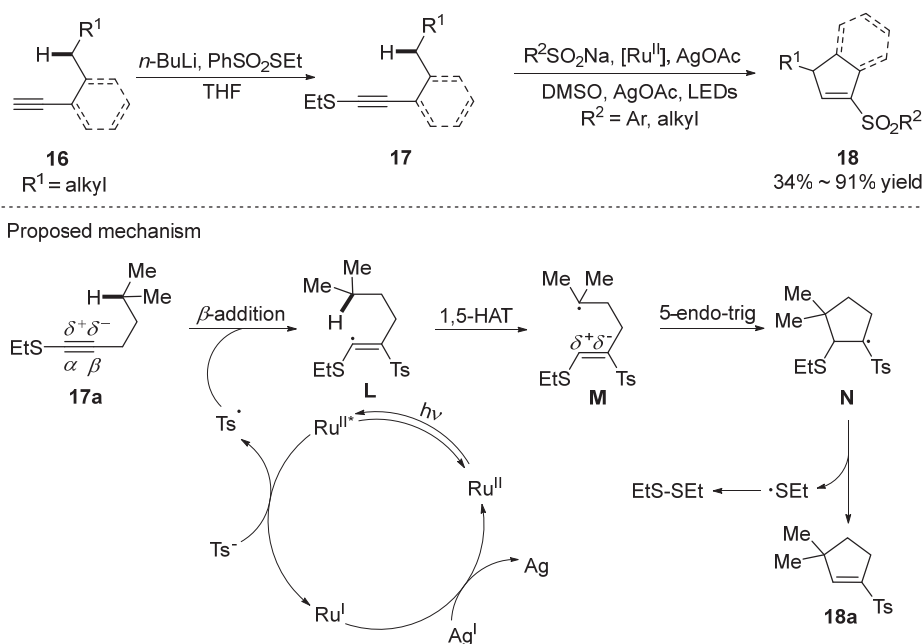
2021 年, 我们课题组^[25]报道了乙硫基作为无痕导向基团的末端炔烃磺化/5-endo 碳环化反应(Scheme 7). 反应以易得的末端炔烃 **16** 为原料, 先用 *n*-BuLi 拔氢, 再与 PhSO₂SEt 作用转化为炔基硫醚 **17**, 然后在可见光催化 Ru(bpy)₃(PF₆)₂、亚磺酸钠和 AgOAc 存在下发生磺化碳环化反应, 一步构建了环戊烯或茚衍生物 **18**. 反应展现了良好的官能团兼容性, 为五元碳环的构建提供了一种温和、高效的新方法. 值得一提的是, 该方法已被成功用于 G-蛋白偶联受体 GPR40 的全激动剂 AM-6226 中间体的合成中, 显著提高了合成效率.

机理研究表明, 该反应可能经历了如下反应历程: 首先, 激发态的光催化剂 Ru(II)*氧化 TsNa 产生 Ts•自由基和 Ru(I). 由于乙硫基的给电子共轭效应导致其 α -位炔碳原子电子密度较高, 因此, 亲电性的 Ts•自由基对其发生选择性的 α -加成, 产生烯基自由基 **L**. 随后, 发生 1,5-HAT 产生烷基自由基 **M**. 因为 Ts 基团的强吸电子作用, 该中间体中的碳-碳双键被高度极化, 根据极性效应^[26], 亲核性的烷基自由基倾向于对 5-位电正性的烯基碳原子进行加成, 即发生 5-endo 环化, 产生环戊基自由基 **N**. 最后, β -乙硫基自由基消除生成环戊烯 **18a**. Ru(I)可以被 AgOAc 氧化重新再生光催化剂 Ru(II). 值得指出的是, 该 5-endo-trig 自由基环化反应在不存在偕二甲基效应时依然能够顺利进行, 可见, 极性效应是一

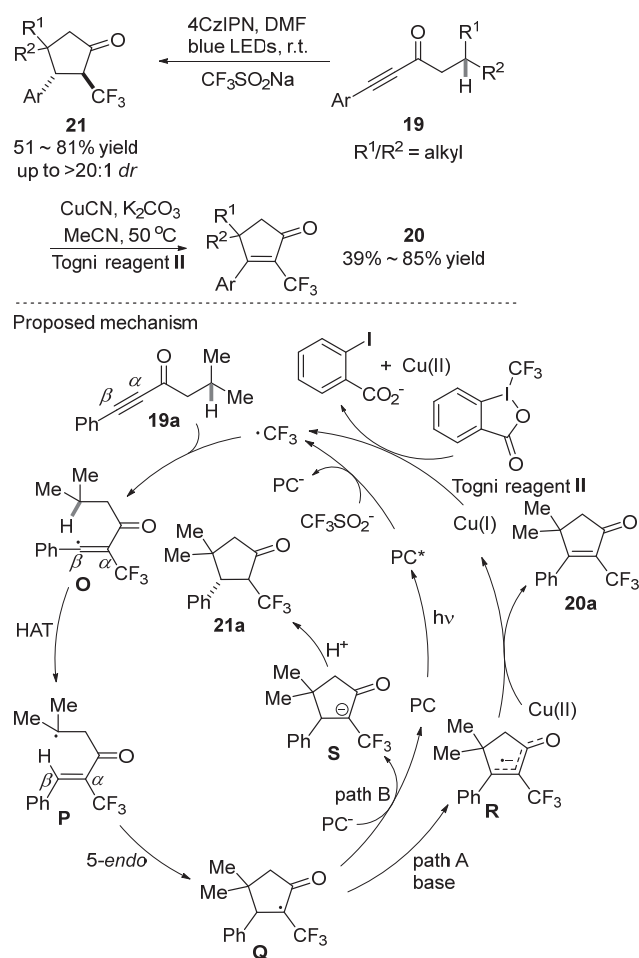
种促进 5-endo-trig 自由基环化的新策略. 该策略可以降低反应对特定底物结构的依赖性, 使得简单的、非构象限制体系 4-戊烯基自由基的 5-endo 环化成为可能, 从而显著拓展了 5-endo-trig 反应的适用范围.

随后, 我们报道了一个可控的炔酮三氟甲基化碳环化反应(Scheme 8). 利用不同的催化体系控制环戊基自由基的淬灭途径, 实现了两类三氟甲基取代五元环酮的快速合成^[27]. 在铜催化反应条件下, Togni reagent II 为三氟甲基化试剂, 能够以良好的收率实现了一系列 α -三氟甲基环戊烯酮 **20** 的选择性构筑^[27a]. 以 2,4,5,6-四(9-咔唑基)-间苯二腈(4CzIPN)为可见光催化剂, CF₃SO₂Na 为三氟甲基化试剂, 反应则以优异的非对映选择性实现 2,3-反式环戊酮 **21** 的精准合成^[27b]. 该方法已被用于多种药物活性分子或中间体的结构修饰.

机理研究表明, 反应可能经历了如下历程: 首先, Cu(I)与 Togni II 试剂, 或激发态 4CzIPN*与 CF₃SO₂Na 发生单电子转移(SET)产生 CF₃•. 接着, 亲电性的 CF₃•选择性对炔酮电子密度较高的 α -炔碳原子进行加成产生烯基自由基 **O**. 然后, 再发生 1,5-HAT 产生烷基自由基 **P**. 该自由基可以经历 5-endo-trig 环化生成环戊基自由基 **Q**. 在铜催化反应条件下, **Q** 先发生一个碱协助的脱质子反应产生自由基阴离子 **R**, 随后它再被 Cu(II)氧化生成环戊烯酮 **20a**; 在光催化反应条件下, **Q** 则经历 SET 还原/质子化串联过程生成热力学稳定的 2,3-反式环戊酮 **21a**.



图式 7 无痕导向的炔烃磺化/5-endo 碳环化反应
Scheme 7 Traceless directing 5-endo sulfonylcarbocyclization of alkynes

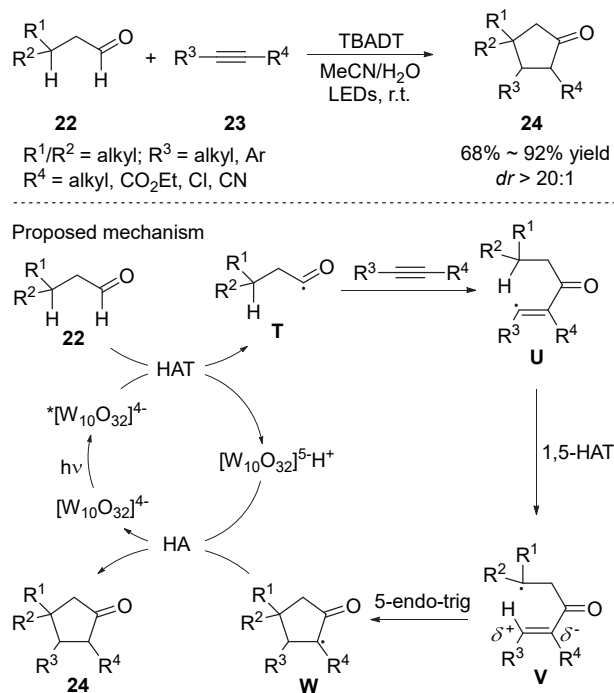


图式 8 炔酮的三氟甲基化/5-endo 碳环化反应

Scheme 8 5-endo-trifluoromethylcarbocyclization of ynone

为深入理解促进上述反应中 5-endo-trig 自由基环化步骤的关键因素,我们开展了密度泛函理论计算研究^[27a]. 计算结果表明,羰基在促进 4-戊烯基自由基 5-endo 环化中发挥了多重作用: (1)羰基对中间体 **P** 中碳-碳双键的极化作用增加了 α -碳原子的亲电性,从而有利于亲核性烷基自由基的选择性加成,即发生 5-endo 环化; (2)羰基键角与四元环和五元环键角之间的偏离程度,导致 **P** 发生 4-exo 环化比 5-endo 环化存在更为明显的角张力,从而抑制了 4-exo 环化反应的竞争; (3)羰基可以通过自旋离域作用稳定 α -羰基自由基 **Q**,从而促进 5-endo 环化. 这些关键信息的揭示为设计和发展新类型 5-endo-trig 自由基环化反应提供了新思路.

在上述羰基促进的自由基 5-endo 碳环化反应基础上,我们采用氢迁移策略,两次活化碳-氢键,实现了一个可见光催化的烷基醛和非末端炔烃的[3+2]环加成反应(Scheme 9)^[28]. 反应以常见、易得的烷基醛 **22** 为三碳合成子,非末端炔烃 **23** 为两碳合成子,十聚钨酸四正丁铵(TBADT)为光催化剂,高产率、区域和立体选择性地



图式 9 烷基醛与炔烃的自由基[3+2]环加成反应

Scheme 9 Radical [3+2] cycloaddition of alkyl aldehydes and alkynes

合成了多取代环戊酮 **24**. 各种非末端炔烃,例如炔酸酯、炔氰、炔氯甚至较为惰性的芳基烷基炔烃,都能很好地进行反应.

该[3+2]环加成反应可能的机理如 Scheme 9 所示:首先,激发态的光催化剂 $^*[W_{10}O_{32}]^{4-}$ 攫取烷基醛的氢原子产生酰基自由基 **T** 和 $[W_{10}O_{32}]^{5-}H^+$. 接着, **T** 对炔烃加成,继而发生 1,5-HAT 生成烷基自由基 **V**. 然后,发生一个与 Scheme 8 类似的 5-endo-trig 自由基环化,产生环戊基自由基 **W**. 最后,它与 $[W_{10}O_{32}]^{5-}H^+$ 发生氢原子转移生成环戊酮 **24**,同时再生可见光催化剂 $[W_{10}O_{32}]^{4-}$.

与 Schemes 7 和 8 所述工作不同的是,该反应利用两种廉价、易得的合成砌块为合成子,通过分子间反应构建五元碳环,原子经济性高达 100%,预计具有良好的应用前景. 事实上,该反应已被成功用于小分子天然产物(±)- β -cuprenone 的全合成及(±)-laurokamurene **B** 与(±)-cuparene 的形式合成中,初步彰显了其应用价值.

4 结论与展望

全碳体系的 5-endo-trig 自由基环化是快速构筑五元碳环的有效方法之一,但是,由于环化过程不利的立体电子效应影响,其发展一直较为缓慢. 过去 20 年间,在化学工作者的不懈努力下,一些高效的 5-endo-trig 自由基环化反应得以发展,相关的促进 5-endo 环化策略也相继被揭示. 概括而言,这些策略主要分为以下四类: (1) 构象限制(包括偕二甲基效应)促进的 5-endo 环化; (2) 自

旋离域促进的 5-endo 环化; (3) 稳态自由基效应促进的 5-endo 环化; (4) 极性效应促进的 5-endo 环化。尽管在某些底物中可能依然需要联合使用上述多种策略, 简单的、非刚性分子的 5-endo-trig 自由基环化已初步被实现。相信随着自由基化学与环化策略的进一步发展, 会有更多高效、广谱的 5-endo-trig 自由基环化反应被开发出来, 从而为复杂五元碳环的构筑提供有效途径。

References

- [1] For selected reviews, see: (a) Roche, S. P.; Aitken, D. J. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 2010, 5339.
(b) Brian, H. *Curr. Org. Chem.* **2014**, 18, 641.
(c) Wang, Y.; Yu, Z.-X. *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48, 2288.
(d) Simeonov, S. P.; Nunes, J. P. M.; Guerra, K.; Kurteva, V. B.; Afonso, C. A. M. *Chem. Rev.* **2016**, 116, 5744.
For recent examples, see: (e) Su, X.; Chen, B.; Wang, S.; Chen, H.; Chen, C. *ACS Catal.* **2018**, 8, 7760.
(f) Zhao, Q.-Q.; Zhou, X.-S.; Xu, S.-H.; Wu, Y.-L.; Xiao, W.-J.; Chen, J.-R. *Org. Lett.* **2020**, 22, 2470.
(g) Chai, W.; Zhou, Q.; Ai, W.; Zheng, Y.; Qin, T.; Xu, X.; Zi, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 3595.
(h) Tang, N.; Xu, Y.; Niu, T.; Yang, S.; Dong, H.; Wu, X.; Zhu, C. *Org. Chem. Front.* **2021**, 8, 3118.
(i) Ding, Z.; Liu, Z.; Wang, Z.; Yu, T.; Xu, M.; Wen, J.; Yang, K.; Zhang, H.; Xu, L.; Li, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 8870.
(j) Kumar, M.; Verma, S.; Mishra, V.; Reiser, O.; Verma, A. K. *J. Org. Chem.* **2022**, 87, 6263.
(k) Meng, F.-T.; Chen, J.-L.; Qin, X.-Y.; Zhang, T.-S.; Tu, S.-J.; Jiang, B.; Hao, W.-J. *Org. Chem. Front.* **2022**, 9, 140.
(l) Meng, F.-T.; Qin, X.-Y.; Li, J.; Zhang, T.-S.; Tu, S.-J.; Jiang, B.; Hao, W.-J. *Chin. J. Chem.* **2022**, 40, 687.
- [2] For selected reviews, see: (a) Xu, C.-H.; Li, Y.; Li, J.-H.; Xiang, J.-N.; Deng, W. *Sci. China Chem.* **2019**, 62, 1463.
(b) Liao, J.; Yang, X.; Ouyang, L.; Lai, Y.; Huang, J.; Luo, R. *Org. Chem. Front.* **2021**, 8, 1345.
- [3] For selected reviews, see: (a) Dénès, F.; Beaufils, F.; Renaud, P. *Synlett* **2008**, 2389.
(b) Xuan, J.; Studer, A. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46, 4329.
(d) Deepthi, A.; Sathi, V.; Nair, V. *Tetrahedron Lett.* **2018**, 59, 2767.
(e) Yue, B.; Wu, X.; Zhu, C. *Chin. J. Org. Chem.* **2022**, 42, 458 (in Chinese).
(乐柏佟, 吴新鑫, 朱晨, 有机化学, **2022**, 42, 458.)
- [4] (a) Baldwin, J. E.; Cutting, J.; Dupont, W.; Kruse, L.; Silberman, L.; Thomas, R. C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 736.
(b) Beckwith, A. L. J.; Easton, C. J.; Serelis, A. K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 482.
(c) Chatgililoglu, C.; Ferreri, C.; Guerra, M.; Timokhin, V.; Froudakis, G.; Gimisis, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10765.
- [5] (a) Bürgi, H. B.; Dunitz, J. D.; Lehn, J. M.; Wipff, G. *Tetrahedron* **1974**, 30, 1563.
(b) Bürgi, H. B.; Dunitz, J. D. *Acc. Chem. Res.* **1983**, 16, 153.
- [6] Ishibashi, H.; Sato, T.; Ikeda, M. *Synthesis* **2002**, 695.
- [7] (a) Chatgililoglu, C.; Ferreri, C.; Guerra, M.; Timokhin, V.; Froudakis, G.; Gimisis, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10765.
(b) Alabugin, I. V.; Timokhin, V. I.; Abrams, J. N.; Manoharan, M.; Abrams, R.; Ghiviriga, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 10984.
(c) Alabugin, I. V.; Gilmore, K.; Manoharan, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 12608.
(d) Gilmore, K.; Alabugin, I. V. *Chem. Rev.* **2011**, 111, 6513.
(e) Gilmore, K.; Mohamed, R. K.; Alabugin, I. V. *Wires Comput. Mol. Sci.* **2016**, 6, 487.
(f) Huang, M.; Jia, Z.; Luo, S.; Cheng, J.-P. *Chin. J. Org. Chem.* **2021**, 41, 3892 (in Chinese).
(黄谋新, 贾宗宾, 罗三中, 程津培, 有机化学, **2021**, 41, 3892.)
- [8] Bogen, S.; Gulea, M.; Fensterbank, L.; Malacria, M. *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 4920.
- [9] Bogen, S.; Goddard, J.-P.; Fensterbank, L.; Malacria, M. *ARKIVOC* **2008**, 126.
- [10] For selected reviews, see: (a) Li, W.; Xu, W.; Xie, J.; Yu, S.; Zhu, C. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, 47, 654.
(b) Stateman, L. M.; Nakafuku, K. M.; Nagib, D. A. *Synthesis* **2018**, 50, 1569.
(c) Sarkar, S.; Cheung, K. P. S.; Gevorgyan, V. *Chem. Sci.* **2020**, 11, 12974.
(d) Guo, W.; Wang, Q.; Zhu, J. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, 50, 7359.
(e) Wu, X.; Zhu, C. *Trends. Chem.* **2022**, 4, 580.
- [11] Hu, M.; Fan, J.-H.; Liu, Y.; Ouyang, X.-H.; Song, R.-J.; Li, J.-H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 9577.
- [12] Qiu, J.-K.; Jiang, B.; Zhu, Y.-L.; Hao, W.-J.; Wang, D.-C.; Sun, J.; Wei, P.; Tu, S.-J.; Li, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 8928.
- [13] Jiang, B.; Li, J.; Pan, Y.; Hao, W.; Li, G.; Tu, S. *Chin. J. Chem.* **2017**, 35, 323.
- [14] Hu, M.; Zou, H.-X.; Song, R.-J.; Xiang, J.-N.; Li, J.-H. *Org. Lett.* **2016**, 18, 6460.
- [15] Gao, F.; Yang, C.; Ma, N.; Gao, G.-L.; Li, D.; Xia, W. *Org. Lett.* **2016**, 18, 600.
- [16] Hu, M.; Song, R.-J.; Ouyang, X.-H.; Tan, F.-L.; Wei, W.-T.; Li, J.-H. *Chem. Commun.* **2016**, 52, 3328.
- [17] Li, Y.; Liu, B.; Song, R.-J.; Wang, Q.-A.; Li, J.-H. *Adv. Synth. Catal.* **2016**, 358, 1219.
- [18] Qu, Y.; Xu, W.; Zhang, J.; Liu, Y.; Li, Y.; Song, H.; Wang, Q. *J. Org. Chem.* **2020**, 85, 5379.
- [19] Li, J.; Hao, W.-J.; Zhou, P.; Zhu, Y.-L.; Wang, S.-L.; Tu, S.-J.; Jiang, B. *RSC Adv.* **2017**, 7, 9693.
- [20] Jiao, M.-J.; Liu, D.; Hu, X.-Q.; Xu, P.-F. *Org. Chem. Front.* **2019**, 6, 3834.
- [21] Correia, J. T. M.; Piva da Silva, G.; André, E.; Paixão, M. W. *Adv. Synth. Catal.* **2019**, 361, 5558.
- [22] Liu, H.-Y.; Lu, Y.; Li, Y.; Li, J.-H. *Org. Lett.* **2020**, 22, 8819.
- [23] Yu, J.-X.; Teng, F.; Xiang, J.-N.; Deng, W.; Li, J.-H. *Org. Lett.* **2019**, 21, 9434.
- [24] Šimek, M.; Bártoňová, K.; Pohl, R.; Císařová, I.; Jahn, U. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 6160.
- [25] Zhou, Y.; Qin, Y.; Wang, Q.; Zhang, Z.; Zhu, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61, e202110864.
- [26] For selected reviews, see: (a) Roberts, B. P. *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 28, 25.
(b) Parsaee, F.; Senarathna, M. C.; Kannangara, P. B.; Alexander, S. N.; Arche, P. D. E.; Welin, E. R. *Nat. Rev. Chem.* **2021**, 5, 486.
- [27] (a) Le, S.; Bai, Y.; Qiu, J.; Zhang, Z.; Zheng, H.; Zhu, G. *Org. Chem. Front.* **2022**, 9, 4670.
(b) Qiu, J.; Le, S.; Su, J.; Liu, Y.; Zhou, Y.; Zheng, H.; Bai, Y.; Zhu, G. *Org. Chem. Front.* **2022**, 9, 5523.
- [28] Le, S.; Li, J.; Feng, J.; Zhang, Z.; Bai, Y.; Yuan, Z.; Zhu, G. *Nat. Commun.* **2022**, 13, 4734.

(Li, L.)