

光诱导 *N*-芳基丙烯酰胺参与的吲哚酮合成研究进展谭永波^a 舒洪波^{*,a} 黄华文^{*,a,b}^(a) 湘潭大学化学学院 湖南湘潭 411105^(b) 河南师范大学化学化工学院 河南新乡 453007

摘要 吲哚酮骨架是一种非常有价值的结构单元,其合成研究具有重要意义。*N*-芳基丙烯酰胺类化合物反应活性好,廉价易得,是合成吲哚酮衍生物的重要原料。近年来光诱导 *N*-芳基丙烯酰胺参与的自由基环化反应取得了重要的研究进展,引起了广泛关注。系统综述了这一领域的最新研究进展,主要包括 *N*-芳基丙烯酰胺与烷基自由基前体、含氟烷基自由基前体、酰基自由基前体、磺酰基自由基前体及其它类型自由基前体的自由基偶联环化反应等,讨论了这些光催化体系的优缺点、底物范围及反应机理等。

关键词 吲哚酮; *N*-芳基丙烯酰胺; 自由基反应; 光催化

Recent Advances in Photo-induced Oxindole Formation from *N*-ArylacrylamidesTan, Yongbo^a Shu, Hongbo^{*,a} Huang, Huawen^{*,a,b}^(a) College of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan, Hunan 411105^(b) School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Normal University, Xinxiang, Henan 453007

Abstract Oxindole scaffold is a highly valuable structural motif and its synthesis research is of great significance. *N*-Arylacrylamides have been the important raw materials for the synthesis of oxindoles, because of their high reactivity, cheap and ready availability. In recent years, photo-mediated *N*-arylacrylamides engaged in radical cyclization reactions have made a great advance, which has received considerable attention. The research progress is systematically summarized, including radical coupling and cyclization reactions of *N*-arylacrylamides with alkyl, fluorinated alkyl, acyl, sulfonyl radical precursors, and among others. Advantages and disadvantages, substrate scope, and mechanisms of these methods were discussed.

Keywords oxindole; *N*-arylacrylamide; radical reaction; photocatalysis

吲哚酮类化合物是以吲哚为母体而衍生出的一类杂环化合物,它们广泛地存在于哺乳动物的体液和组织,具有重要的生理作用^[1-19]。吲哚酮骨架也广泛地存在于具有生物活性的天然产物和药物分子中(图 1)。例如,Convolutanmydine A^[20]是一种从海洋苔藓虫分离出的生物碱,它对人体内的白血病细胞的分化有较强的抑制作用;Horsifoline^[21]是从植物中分离出的生物碱,它拥有止痛的效果。Gelsemine^[22]是存在于断肠草中的生物碱,它有剧毒;Adibendan^[23]是一种对抗心力衰竭的药物;化合物 **I**^[3]具有对抗艾滋病毒的潜力;化合物 **II**^[24]是一种有潜力的抗癌药物;化合物 **III**^[25]是一种神经保护药物,它具有开启钾离子通道的作用;化合物 **IV**^[26]

是一种 CR TH2 受体拮抗剂。2-吲哚酮是各种吲哚酮衍生物的核心,通过使用不同的取代基在其 3 号位进行修饰,可以得到许多种吲哚酮衍生物,它们展现出不同的生物活性,如抗病毒、抗微生物及抗风湿等^[3]。鉴于吲哚酮化合物广泛的生物活性和潜在的药用价值,因此,发展高效的合成方法构建吲哚酮化合物具有重要的意义。

在过去的几十年,科学家发展了大量的方法用于合成各种各样的吲哚酮衍生物^[26-46]。吲哚酮衍生物的最直接的合成方法是通过预先存在的吲哚酮骨架的功能化反应^[29-32]。此外,过渡金属催化的反应也能用于吲哚酮衍生物的合成^[33-36]。此类反应通常要求高温、昂贵的过渡金属和配体等苛刻的条件,而且这类反应的底物通常

* Corresponding authors. E-mail: shu.hongbo@163.com; hwhuang@xtu.edu.cn

Received July 7, 2024; revised August 30, 2024; published online October 10, 2024.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 22071211), and the Open Research Fund of School of Chemistry and Chemical Engineering of Henan Normal University (No. 2022C02).

国家自然科学基金(No. 22071211)及河南师范大学化学化工学院开放基金(No. 2022C02)资助项目。

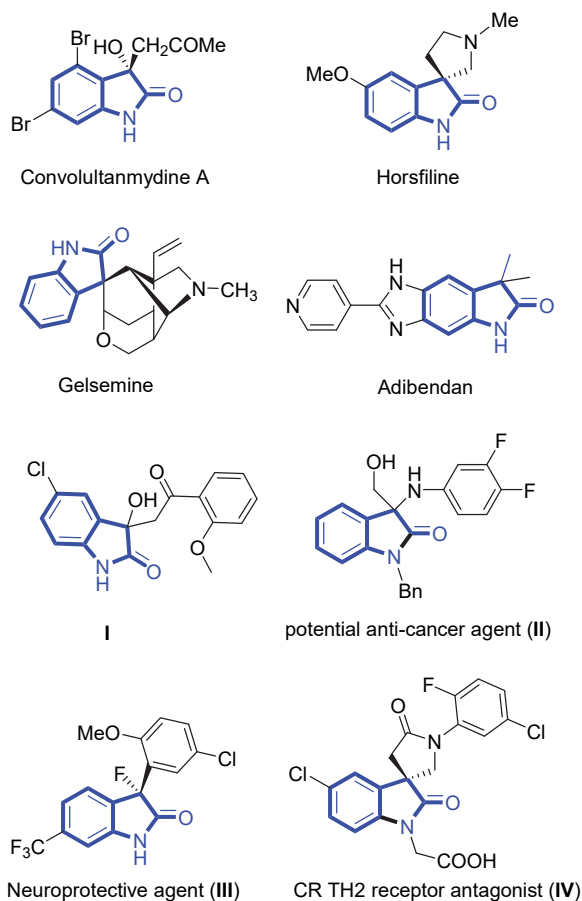


图1 2-吲哚酮为核心的生物活性分子和天然产物

Figure 1 Bioactive molecules and natural products with 2-oxindole as the core

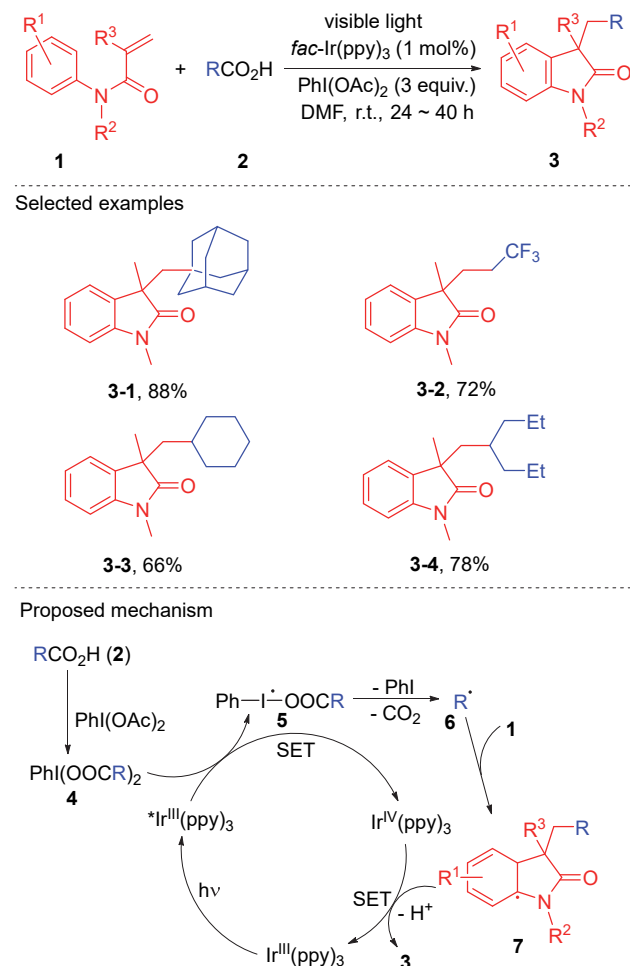
需要预先官能团化, 限制了反应的底物范围. 在过去的十年, 通过自由基引发的 *N*-芳基丙烯酸酯加成环化反应^[37-42]合成吲哚酮骨架的策略吸引了有机合成界的关注. 这种策略尽管取得了重要研究进展, 但是受限于高温和有毒的自由基引发剂. 为了克服这些缺陷, 光氧化还原催化的 *N*-芳基丙烯酸酯的自由基加成环化串联反应^[26-28]以及氢芳化反应^[43-46]成为了合成吲哚酮衍生物的一种强有力的策略. 本文将根据自由基类型综述2013年以来光氧化还原催化的 *N*-芳基丙烯酸酯自由基加成环化反应及氢芳化反应取得的研究进展.

1 *N*-芳基丙烯酸酯参与的自由基串联反应

1.1 烷基自由基

2013年, 朱成建课题组^[47]报道了光氧化还原催化的烷基羧酸与 *N*-芳基丙烯酸酯的脱羧自由基加成环化反应(Scheme 1). 在该体系中, 以中等到良好的产率获得了各种烷基化吲哚酮化合物. 各种一级、二级及三级烷基羧酸在该体系下都可以兼容, 带有羧基的活性分子也能顺利地参与此反应. 根据他们推测的机理, 烷基羧

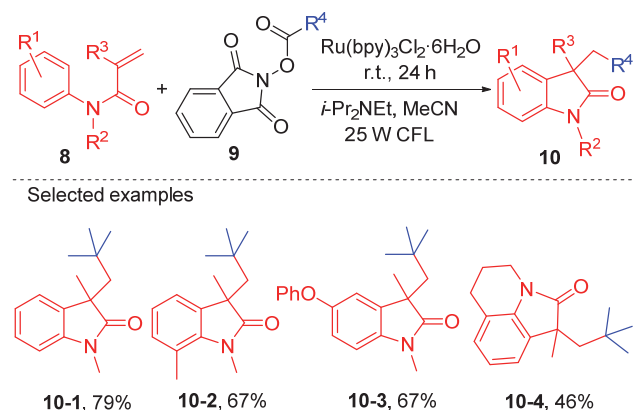
酸首先和二乙酸碘苯发生配体交换获得中间体 **4**, 随后被激发态的光敏剂还原成不稳定的中间体 **5**. **5**失去二氧化碳和碘苯生成对应的烷基自由基, 后者与 *N*-芳基丙烯酸酯进行自由基加成环化反应生成吲哚酮产物.



图式1 光氧化还原催化的脱羧/碳氢键官能团化反应

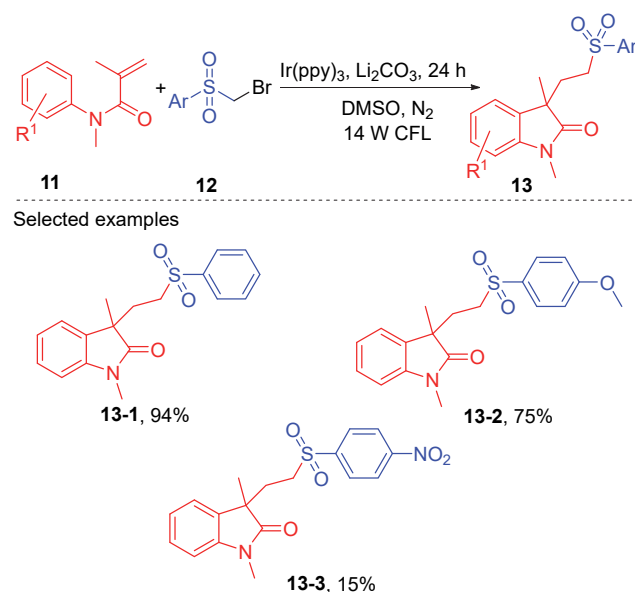
Scheme 1 Decarboxylation/C—H functionalization reactions by photoredox catalysis

N-羟基邻苯二甲酰亚胺酯(NHPI)能被还原成羧基自由基和邻苯二甲酰亚胺负离子, 是一种简单易得的烷基自由基前体. 程辟课题组^[48]和付华课题组^[49]相继报道了在光氧化还原条件下 *N*-羟基邻苯二甲酰亚胺酯与 *N*-芳基丙烯酸酯的自由基加成环化反应(Scheme 2). *N*-羟基邻苯二甲酰亚胺酯在激发态光敏剂 Ru(bpy)₃Cl₂·6H₂O 的作用下被还原脱羧形成烷基自由基, 进一步与 *N*-芳基丙烯酸酯进行自由基加成环化反应得到吲哚酮产物. 各种类型的 *N*-芳基丙烯酸酯在该条件下都能顺利地获得对应的产物. 然而, 该催化体系与朱成建课题组发展的烷基化吲哚酮骨架合成策略相比, 底物范围明显不足.



图式 2 *N*-羟基邻苯二甲酰亚胺酯参与的自由基串联反应
Scheme 2 Radical tandem reaction involving *N*-hydroxyphthalimide ester

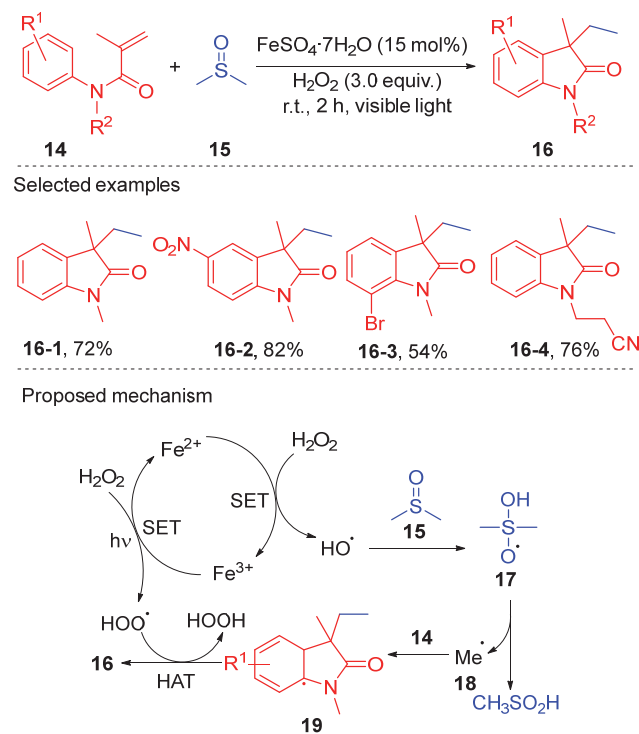
溴甲基芳基砜是一种优良的自由基前体。2016 年, 李丕旭课题组^[50]报道了相应的砜基化吲哚酮衍生物的合成策略(Scheme 3)。在白光的辐射下, 激发态的 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 将溴甲基芳基砜还原成芳基砜甲基自由基, 它与 *N*-芳基丙烯酰胺发生自由基加成环化反应获得砜基化吲哚酮骨架。值得注意的是, 溴甲基芳基砜底物中苯环上带有给电子基团比带有吸电子基团反应效果更好。



图式 3 溴甲基芳基砜参与的自由基串联反应
Scheme 3 Radical tandem reactions involving bromomethyl aryl sulfone

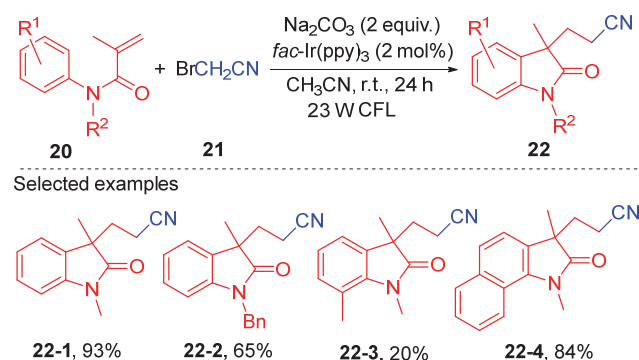
2017 年, 王磊等^[51]发展了一种可见光诱导、铁催化的 *N*-芳基丙烯酰胺的甲基芳化反应(Scheme 4)。此反应使用二甲基亚砜作为甲基源, 催化量的二价铁盐为催化剂, 3 equiv. 的双氧水为氧化剂, 在可见光的辐射下反应 2 h, 以中等到良好的产率获得了各种甲基化的吲哚酮产物。根据他们提出的机理, 催化量的二价铁盐将双氧

水分解成羟基自由基, 进一步与二甲基亚砜发生亲电加成反应获得中间体 17, 其脱去甲基亚磺酸生成甲基自由基。在双氧水的作用下, 甲基自由基与 *N*-芳基丙烯酰胺反应得到甲基化的吲哚酮衍生物。这种策略最大的优势是不需要使用光敏剂。遗憾的是, 此策略只限于二甲基亚砜, 其它的砜类如甲基苯基砜、正丙基砜和正丁基砜在该体系下不能反应。



图式 4 *N*-芳基丙烯酰胺的甲基芳化
Scheme 4 Methylarylation of *N*-arylacrylamides

同年, 张兆国课题组^[52]报道了光介导的溴代乙腈与 *N*-芳基丙烯酰胺合成氰基化吲哚酮衍生物的反应(Scheme 5)。在光敏剂 $\text{fac-Ir}(\text{ppy})_3$ 的作用下, 溴代乙腈失去溴负离子得到氰基甲基自由基, 它与 *N*-芳基丙烯酰胺进行自由基加成环化反应。该反应需要加入 2



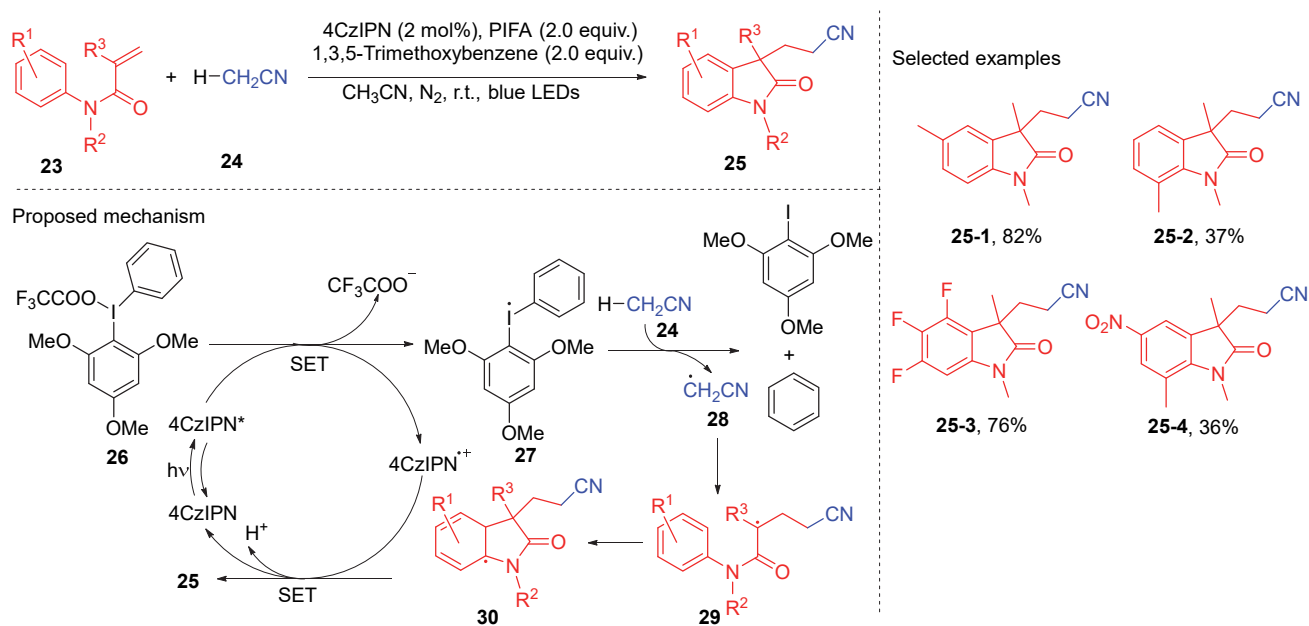
图式 5 溴代乙腈参与的自由基串联反应
Scheme 5 Radical tandem reactions involving bromoacetonitrile

equiv.的碳酸钠作为添加剂,展现出了优异的官能团耐受性和广泛的底物范围.值得注意的是,萘和四氢喹啉衍生的底物非常顺利地得到对应的产物,而苯环上有邻位取代基的丙烯酰胺底物反应产率都比较低.

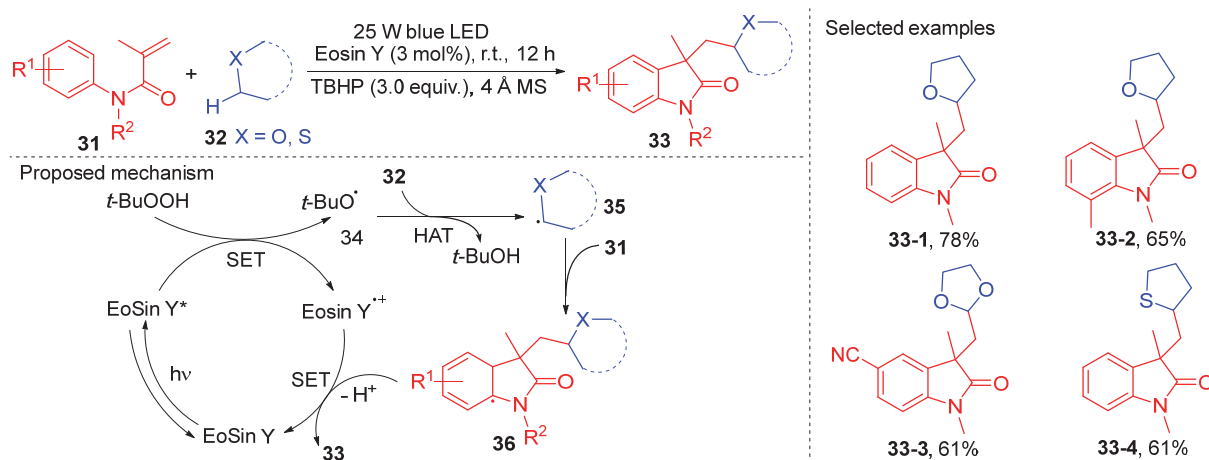
2019年,蔡顺有课题组^[53]利用乙腈在光氧化还原条件下实现了氰甲基化吲哚酮骨架的合成(Scheme 6).亲电的苯基碘(III)双三氟乙酸酯(PIFA)和亲核的1,3,5-三甲氧基苯(1,3,5-trimethoxybenzene)可以原位生成中间体**26**.在激发态的4CzIPN*作用下,**26**被还原为中间体**27**,它能攫取乙腈的氢原子得到氰甲基自由基,后者与*N*-芳基丙烯酰胺反应获得各种氰甲基化吲哚酮骨架.该方法直接通过碳氢键官能团形成自由基,比张兆国组报道

的方法拥有更广的底物范围.

2019年,王磊课题组^[54]报道了曙红Y(Eosin Y)/叔丁基过氧化氢(TBHP)协同作用的光催化体系,实现了简单醚与*N*-芳基丙烯酰胺的自由基加成环化反应(Scheme 7).在该反应中,醚既为底物也为溶剂,4 Å分子筛作添加剂,以49%~83%的产率获得了一系列含有醚的吲哚酮化合物.不论苯环上含吸电子取代基还是给电子取代基的*N*-芳基丙烯酰胺的在该体系下都能兼容,苯环上取代基的位置对反应产率的影响不大;醚的范围有四氢呋喃、四氢噻吩、乙醚及1,3-二氧戊烷等简单醚.TBHP既作自由基引发剂也作氢原子转移剂.作者提出TBHP被激发态的光敏剂Eosin Y*还原形成叔丁氧



图式6 乙腈参与的自由基串联反应
Scheme 6 Radical tandem reactions involving acetonitrile



图式7 简单醚参与的自由基串联反应
Scheme 7 Radical tandem reactions involving simple ethers

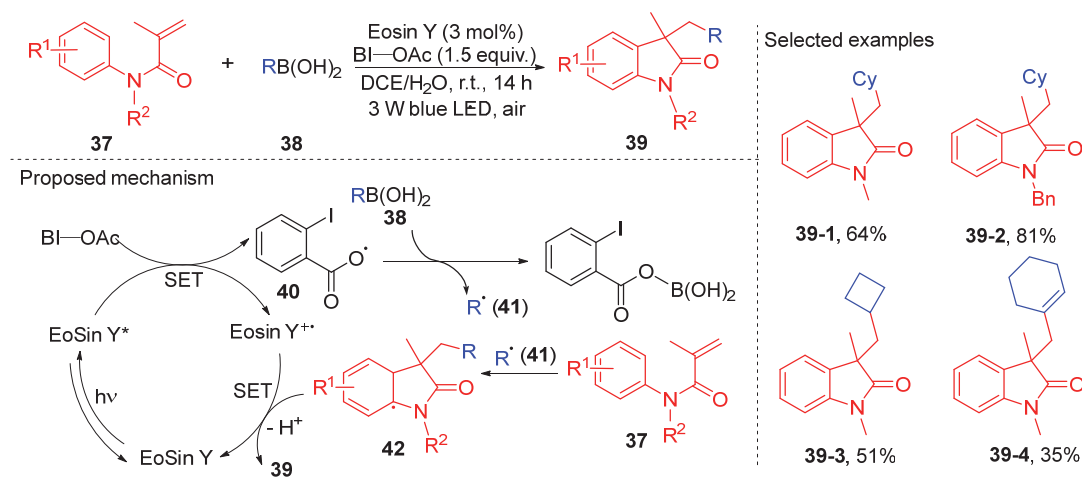
自由基, 进而攫取醚邻位的氢原子生成烷基自由基。

2019 年, 王敏等^[55]报道了可见光诱导的 *N*-芳基丙烯酰胺与有机硼酸的脱硼烷芳化反应(Scheme 8)。在此反应中, 曙红 Y 被用作光敏剂, 高价碘试剂 BI—OAc 被用作氧化剂, 1,2-二氯乙烷和水作为混合溶剂, 在蓝光的辐射下以中等到良好的产率获得了一系列烷基化的吲哚酮衍生物。有机硼酸的底物范围只限于简单的烷基硼酸, 环己烷基硼酸产率较低, 而苯硼酸在该体系下不能反应。机理研究表明, 高价碘试剂被激发态的曙红 Y 还原为自由基中间体 40, 进而与烷基硼酸发生硼原子转移过程得到烷基自由基。

烷基伯胺是一种丰富的天然原料, 它被用于制备 Katritzky 类型吡啶盐。近些年, Katritzky 盐的脱氢化过程被证明是一种产生烷基自由基的新方法^[56]。2021 年,

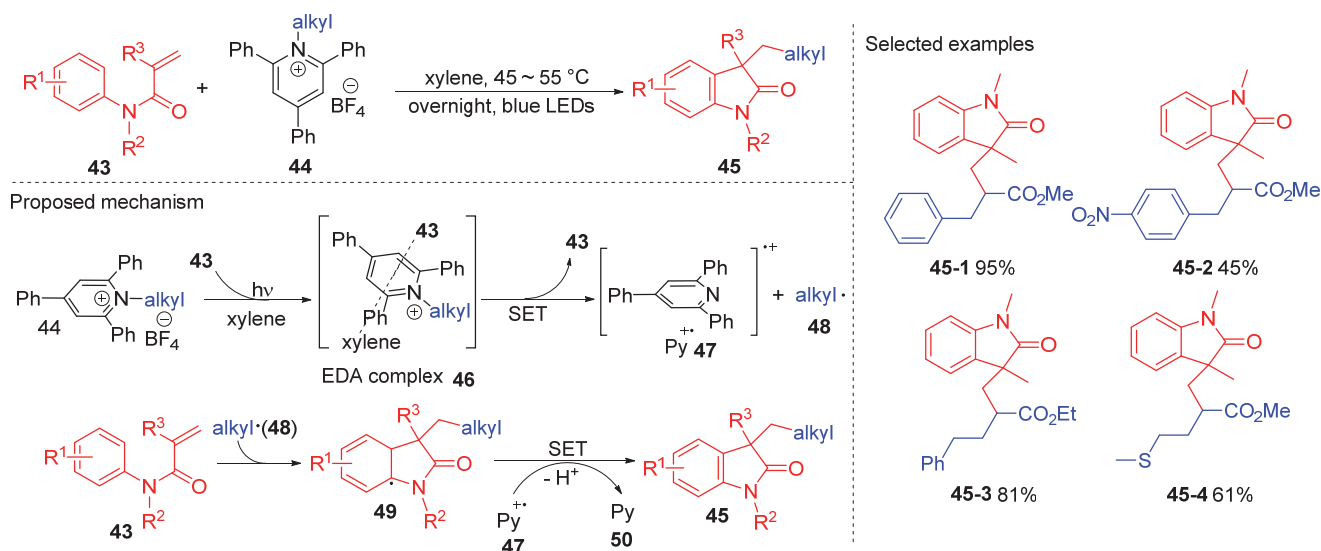
陈祥雨课题组^[57]利用 Katritzky 盐作烷基自由基前体, 实现了烷基吲哚酮骨架的合成(Scheme 9)。该反应使用二甲苯作为溶剂, 蓝灯作为光源, 无需使用光催化剂和添加剂, 对各种各样的 *N*-芳基丙烯酰胺都能兼容。研究表明 Katritzky 盐和 *N*-芳基丙烯酰胺在蓝光照射下能形成电子供体-受体(EDA)复合物, 该复合物分解产生烷基自由基和三苯基吡啶自由基正离子。在三苯基吡啶自由基正离子的作用下, 烷基自由基和 *N*-芳基丙烯酰胺进行自由基加成环化反应生成烷基吲哚酮产物。密度泛函理论(DFT)研究表明, 二甲苯溶剂分子能显著提高与 Katritzky 盐形成的 EDA 复合物的光活性。

2022 年, 黄华文等^[58]报道了光氧化还原介导的醛与 *N*-芳基丙烯酰胺的自由基加成环化反应(Scheme 10)。以 4CzIPN 为光催化剂, 溴化钠与水为添加剂, 叔丁基



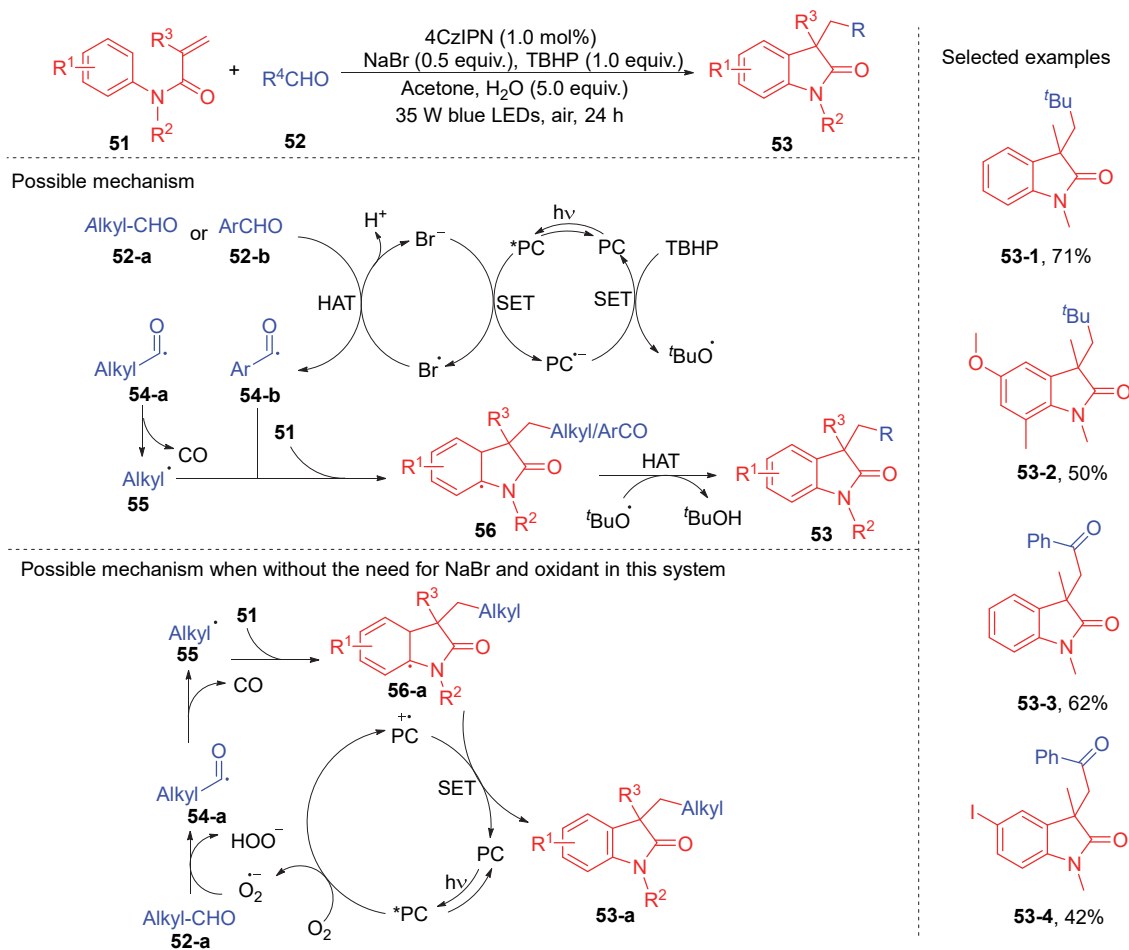
图式 8 *N*-芳基丙烯酰胺与有机硼酸的脱硼烷芳化

Scheme 8 Deboronative alkylarylation of *N*-arylacrylamides with organoboronic acids



图式 9 电子供体受体复合物介导的 *N*-芳基丙烯酰胺与 katritzky 盐的反应

Scheme 9 EDA complex mediated reactions of *N*-arylacrylamides with Katritzky salts

图式 10 可见光介导的醛与 *N*-芳基丙烯酰胺的反应Scheme 10 Visible-light-mediated reactions of aldehydes with *N*-arylacrylamides

过氧化氢为氧化剂, 丙酮为溶剂, 在蓝光的辐射下以中等到良好的产率获得了一系列烷基化的吡啶酮衍生物和芳酰化的吡啶酮衍生物. 当使用脂肪醛时, 在光敏剂 4CzIPN 和溴化锂的共同作用下, 烷基醛被氧化为不稳定的酰基自由基中间体 **54-a**, 它脱羧生成烷基自由基; 当醛为芳基醛时, 它被氧化为稳定的芳酰基自由基. 叔丁基过氧化氢在此体系下被还原为叔丁氧自由基, 在叔丁基氧自由基的作用下, 烷基自由基和芳酰基自由基与 *N*-芳基丙烯酰胺进行自由基加成环化反应分别得到烷基化的吡啶酮产物和芳酰化的吡啶酮产物. 值得注意的是, 在溴化钠和叔丁基过氧化氢不存在的情况下, 激发态的 4CzIPN 被空气中的氧气氧化淬灭, 得到的氧气自由基负离子能氧化烷基醛形成中间体 **54-a**.

2021 年, 张俊民课题组^[59]报道光诱导铯催化的非活化烷基溴化物与 *N*-芳基丙烯酰胺的自由基串联环化反应(Scheme 11). 四三苯基膦铯与烷基溴化物进行氧化加成生成中间体 **60**, 在可见光的作用下 **60** 分解得到烷基自由基; 在一价铯的作用下, 烷基自由基与 *N*-芳基丙烯酰胺反应生成烷基化的吡啶酮产物. 此反应还能用于

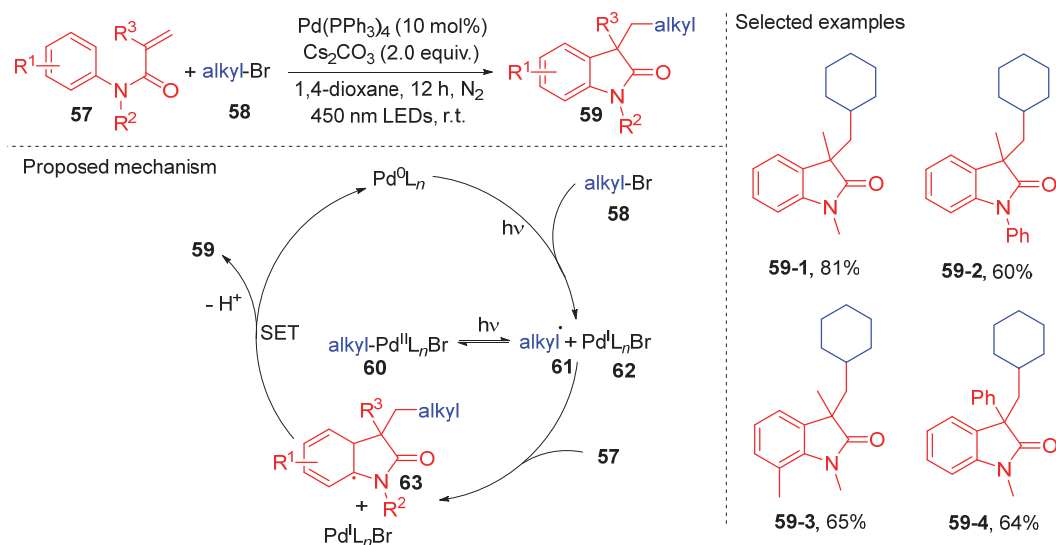
合成复杂的具有生物活性的吡啶酮衍生物.

2023 年, 黄华文等^[60]报道了光氧化还原介导的羟基苯乙酮与 *N*-芳基丙烯酰胺的脱水偶联环化反应(Scheme 12). 在 4CzIPN 和三氟甲磺酸的作用下, 羟基苯乙酮通过碳氧键断裂形成苯乙酮自由基, 后者与 *N*-芳基丙烯酰胺反应获得各种芳酰化的吡啶酮产物, 水是该反应唯一的副产物. 此反应不仅拥有广泛的底物范围, 而且还能用于药物分子的后期修饰.

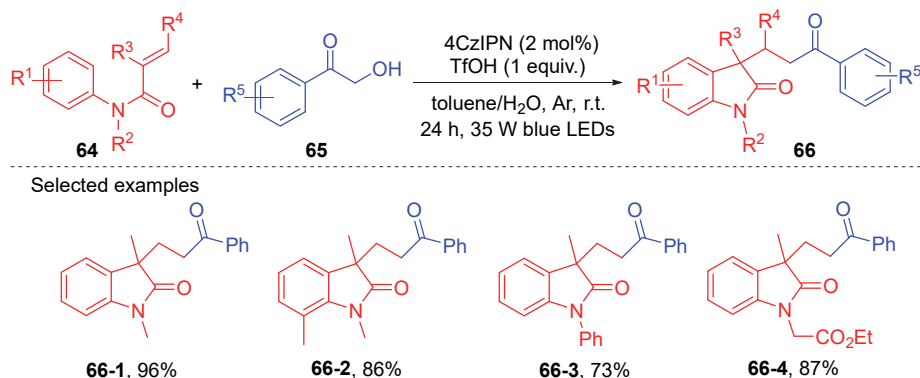
同年, 该课题组^[61]发展了光氧化还原介导的硫氧叶立德与 *N*-芳基丙烯酰胺的自由基串联环化反应(Scheme 13). 在 4CzIPN 和质子的作用下硫氧叶立德分解得到中间体 **71**, 它与 *N*-芳基丙烯酰胺反应生成酰化的吡啶酮产物. 此反应拥有广泛的底物范围和良好的官能团耐受性, 还能应用于合成带有螺环的吡啶酮骨架和药物分子的后期修饰.

1.2 酰基自由基

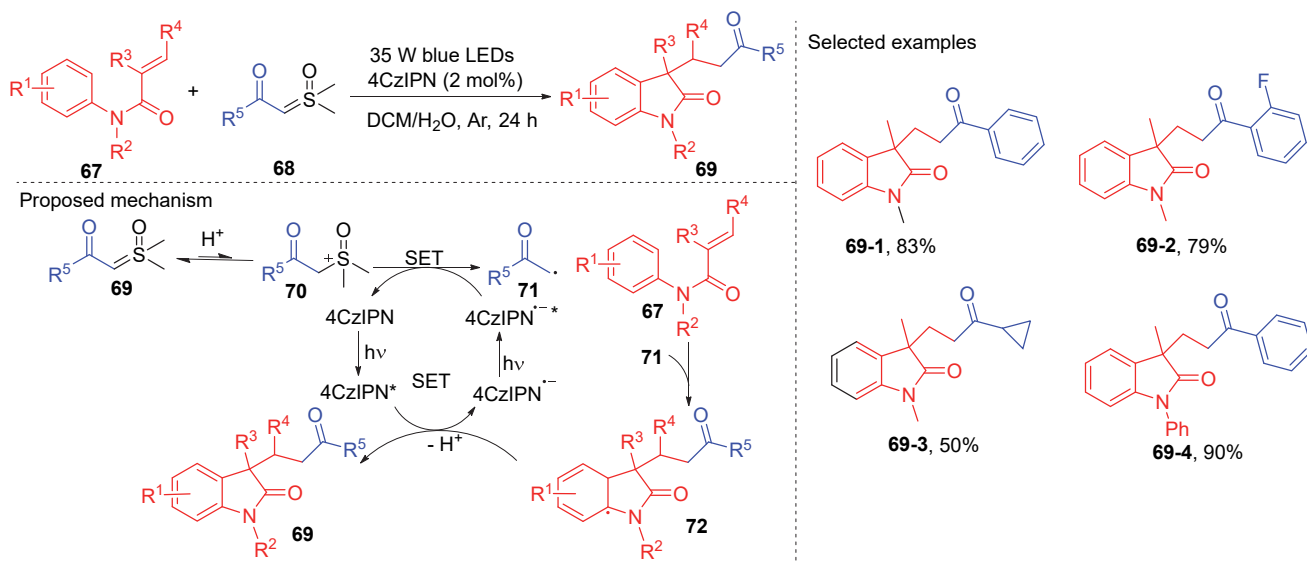
2015 年, Wallentin 等^[62]报道了可见光诱导的芳基羧酸和 *N*-芳基丙烯酰胺的脱羟基酰芳化反应(Scheme 14).



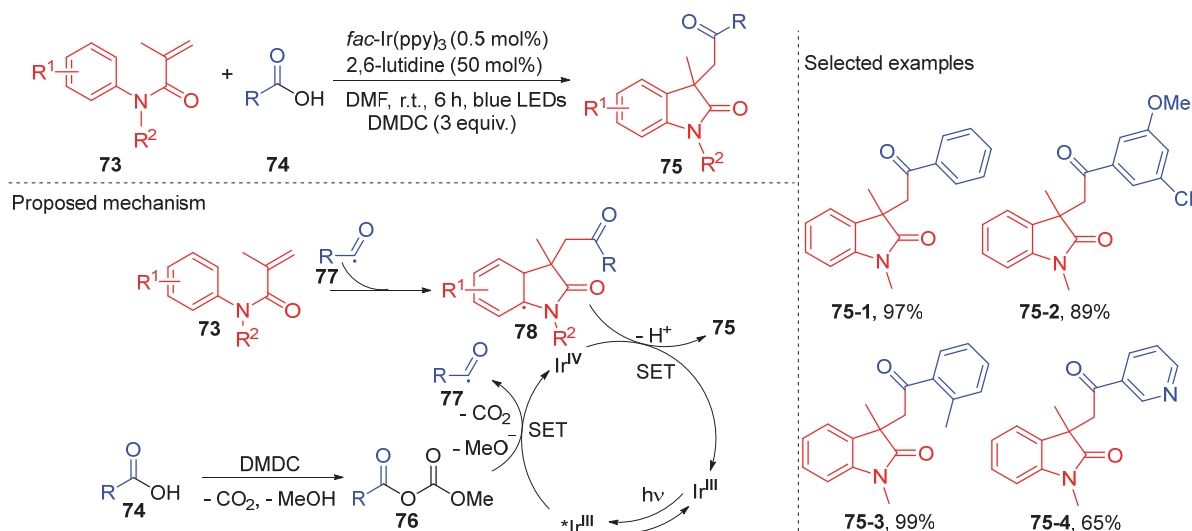
图式 11 光诱导的钯催化的烷基吲哚酮衍生物的合成
Scheme 11 Photoinduced palladium-catalyzed synthesis of alkyl oxindoles



图式 12 可见光介导的羟基苯乙酮与 *N*-芳基丙烯酰胺的反应
Scheme 12 Visible-light-mediated reactions of hydroxyketones with *N*-arylacrylamides

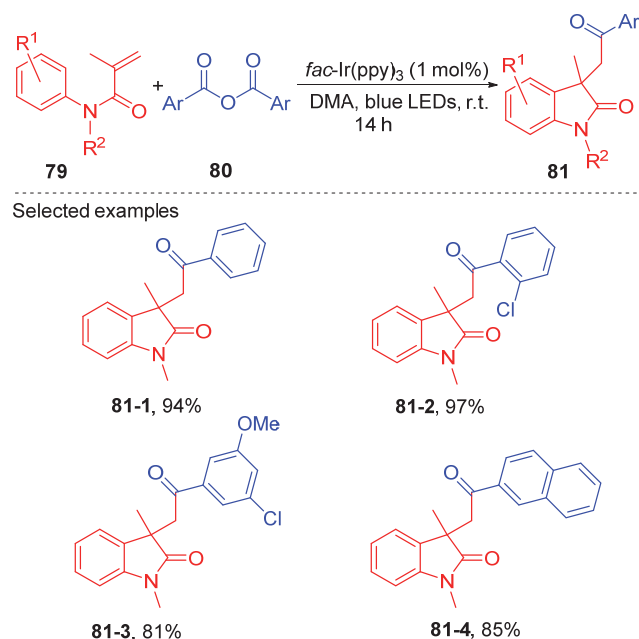


图式 13 光氧化还原介导的硫氧叶立德生成碳自由基
Scheme 13 Photoredox-mediated carbon radical formation from sulfoxonium ylides

图式 14 可见光介导的 *N*-芳基丙烯酰胺的酰芳化Scheme 14 Visible-light-mediated acylarylation of *N*-arylacrylamides

羧酸与二甲基二碳酸酯(DMDC)原位形成相应的酸酐。在光敏剂 *fac*-Ir(ppy)₃ 的作用下, 酸酐脱去二氧化碳和甲醇负离子形成芳酰基自由基, 它与 *N*-芳基丙烯酰胺进行自由基加成环化反应得到酰化的吲哚酮骨架。该方法展现宽广的底物范围和优秀的官能团兼容性, 遗憾的是, 该反应只限芳基羧酸, 脂肪酸在该体系下不能反应。

受到上述工作的启发, 2016 年, 此课题组^[63]使用芳基羧酸酐为酰基源, 实现了芳酰化的吲哚酮骨架的构建 (Scheme 15)。在 *fac*-Ir(ppy)₃ 的作用下, 羧酸酐被还原为



图式 15 酸酐参与酰化吲哚酮衍生物的构建

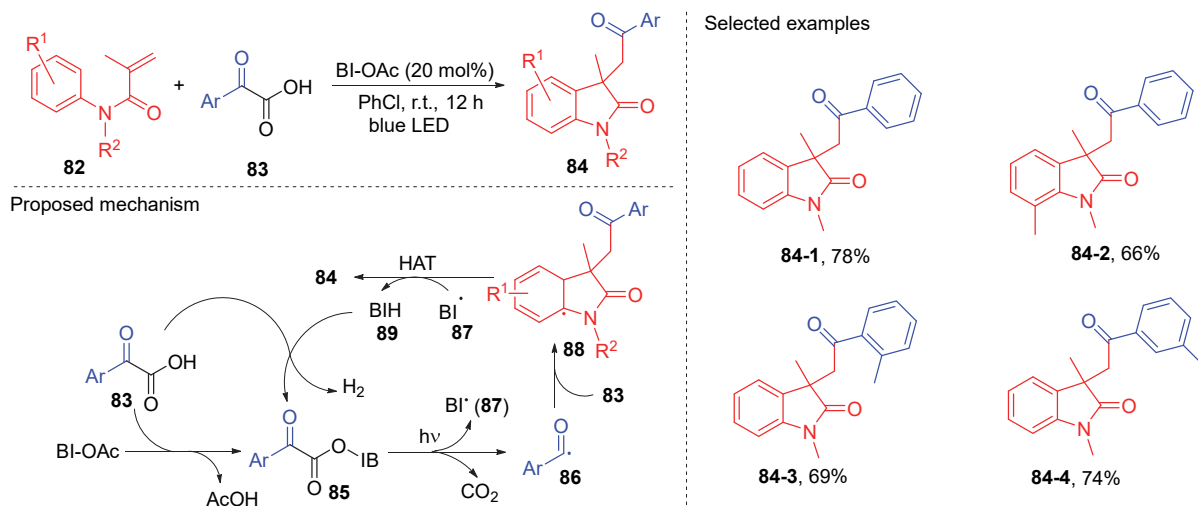
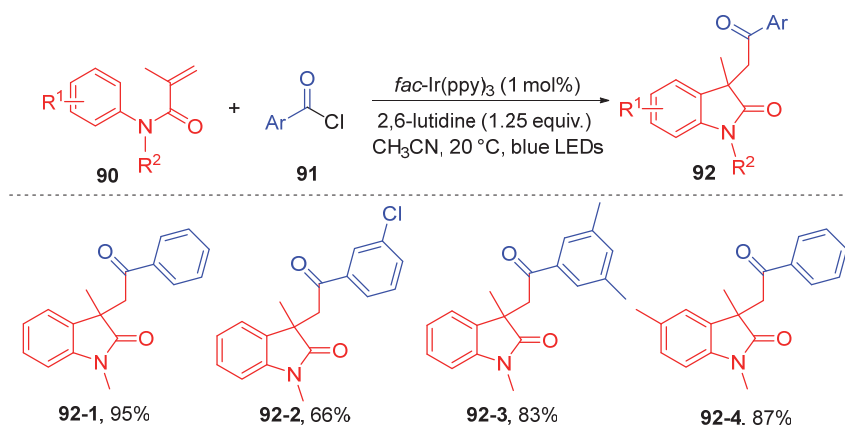
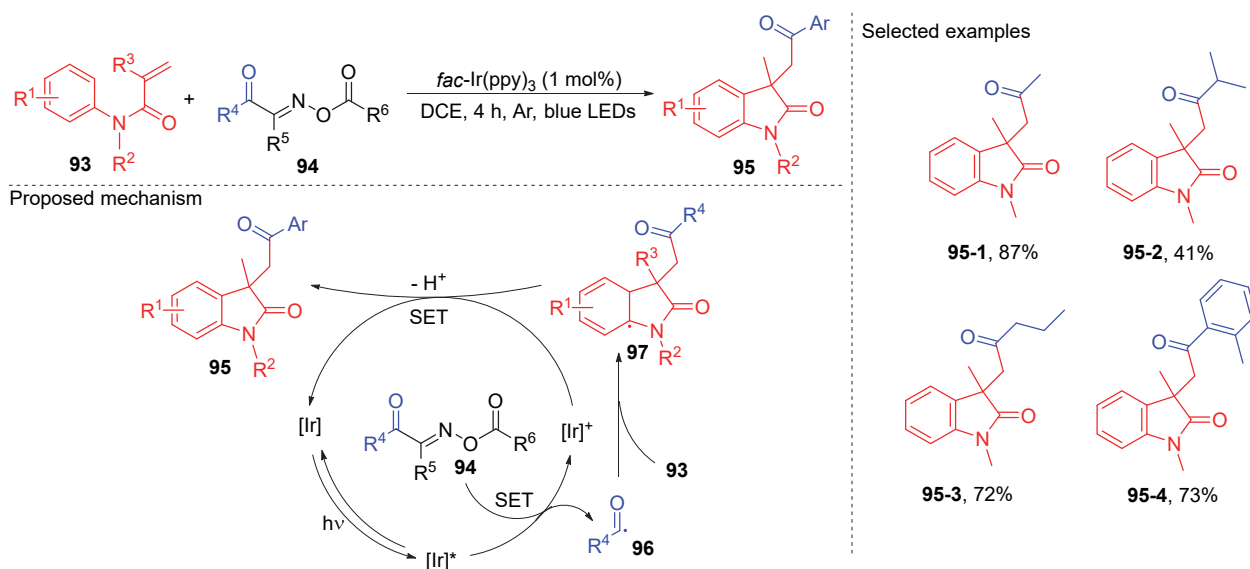
Scheme 15 Anhydride participating in construction of acyl oxindoles

酰基自由基, 后者与活化烯烃进行加成环化反应得到芳酰化的吲哚酮产物。在氧化还原中性条件下, 以中等到优秀的产率的获得了各种芳酰化的吲哚酮衍生物。

2015 年, 王磊等^[64]报道无光催化剂的高价碘试剂催化的 *N*-芳基丙烯酰胺与 α -氧代羧酸的脱羧酰芳化反应 (Scheme 16)。蓝光为光源, 催化量的高价碘试剂为催化剂, 氯苯为溶剂, 以中等到良好的产率获得了各种芳酰化的吲哚酮衍生物。芳基乙酮酸与高价碘试剂原位生成中间体 **86**, 其在蓝光的作用下均裂脱二氧化碳形成芳酰基自由基和二价碘自由基。在二价碘自由基的作用下, 芳酰基自由基与 *N*-芳基丙烯酰胺反应得到芳酰化吲哚酮产物。遗憾的是, 烷基乙酮酸在此体系下不能反应。

2017 年, 许鹏飞课题组^[65]在光氧化条件下使用酰氯作为酰基自由基前体, 实现了芳酰化的吲哚酮骨架的合成 (Scheme 17)。在 *fac*-Ir(ppy)₃ 的作用下芳基酰氯被还原为芳酰基自由基, 其与 *N*-芳基丙烯酰胺反应得到芳酰化吲哚酮衍生物。值得注意的是, 二氢吲哚衍生的底物在该体系下不能反应, 而四氢喹啉衍生底物能以卓越的产率获得对应的产物。遗憾的是, 烷基酰氯不适用于此方案。

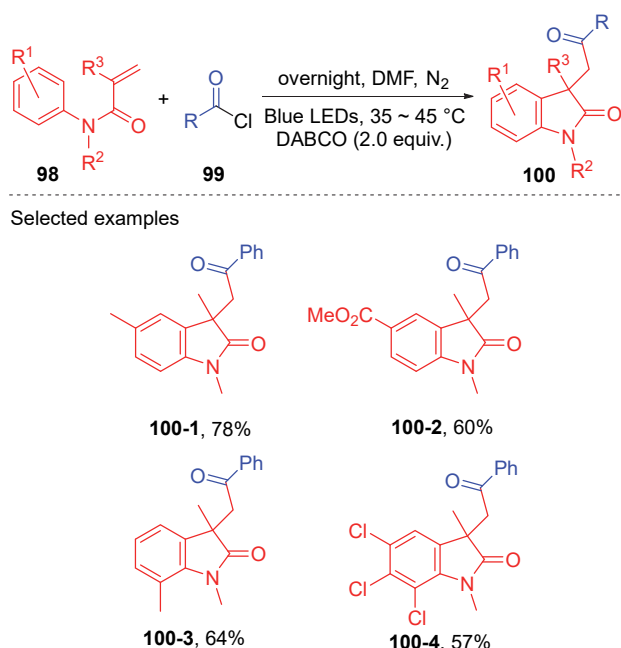
2019 年, 吴骊珠课题组^[66]报道了光催化的酯与 *N*-芳基丙烯酰胺的芳酰化反应 (Scheme 18)。在氧化还原中性条件下以中等到优秀的产率获得了各种酰化的吲哚酮衍生物。通过光催化选择性地活化酯的碳碳键生成酰基自由基, 不论是芳基酰基自由基还是烷基酰基自由基都能顺利地与 *N*-芳基丙烯酰胺反应得到酰化的吲哚酮衍生物。此策略克服了先前烷基酰基自由基不能参与吲哚酮骨架构建的局限性, 进一步扩大了酰基化吲哚酮衍生物的范围。

图式 16 α -氧代羧酸参与的自由基串联反应Scheme 16 Radical tandem reactions involving α -oxocarboxylic acids图式 17 可见光介导的芳基酰氯与 *N*-芳基丙烯酰胺的反应Scheme 17 Visible-light-mediated reactions of aroyl chlorides with *N*-arylacrylamides

图式 18 光氧化还原介导的肟酯产生酰基自由基

Scheme 18 Photoredox-mediated acyl radical formation from oxime ester

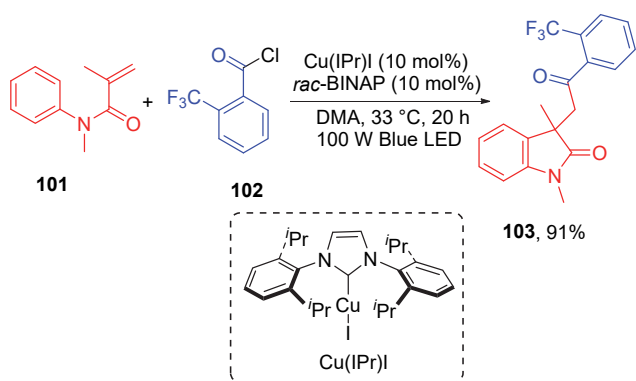
2022 年, 陈祥雨课题组^[67]报道了通过光介导的路易斯碱到酰氯的单电子转移生成酰基自由基的策略. 他们将此种策略应用到了吲哚酮骨架的合成(Scheme 19). 在蓝光的辐射下, 有机碱三乙烯二胺(DABCO)和酰氯形成电荷转移复合物(CTC), 其分解后得到酰基自由基. 在此体系下, *N*-芳基丙烯酰胺具有广阔的底物范围, 酰氯只限于芳酰氯, 能以良好的产率获得各种芳酰化的吲哚酮产物.



图式 19 电荷转移复合物介导的吲哚酮骨架的合成

Scheme 19 CTC-Mediated synthesis of oxindole scaffolds

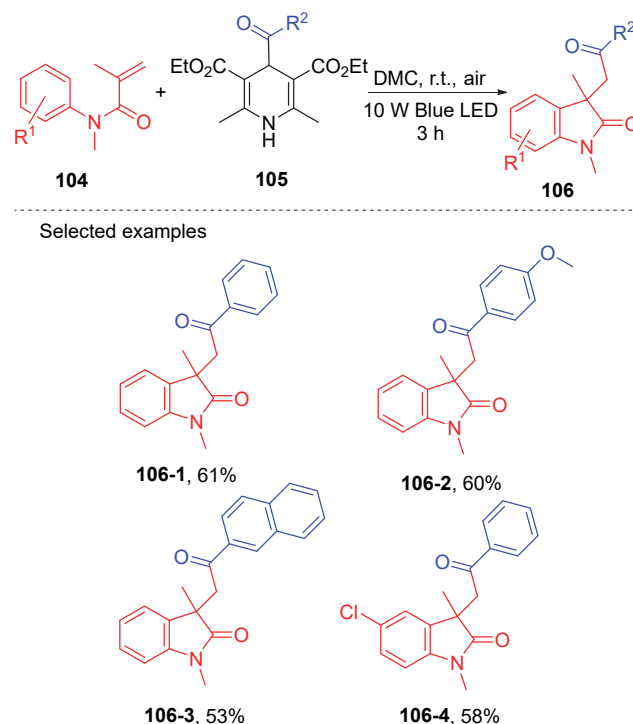
2022 年, Ngai 课题组^[68]发现可见光诱导的激发态的铜能催化杂环的合成(Scheme 20). 在 Cu(IPr)I 和外消旋 1,1'-联萘-2,2'-双二苯膦(BINAP)形成的催化体系下, 芳基酰氯与烯炔反应生成各种类型的杂环, 其中包括吲哚酮类杂环. 此反应耐受各种官能团和复杂的分子骨架.



图式 20 激发态铜催化的芳酰基化的吲哚酮骨架的合成

Scheme 20 Excited-state copper catalyzed synthesis of aroyl oxindole

2022 年, 於兵课题组^[69]开发了光诱导的无催化剂和添加剂的芳酰化杂环合成策略, 此策略可以应用到芳酰化的吲哚酮骨架的合成(Scheme 21). 在光和氧气的作用下, 4-酰基-1,4-二氢吡啶分解形成酰基自由基, 其与 *N*-芳基丙烯酰胺反应得到芳酰化的吲哚酮骨架. 此反应避免了催化剂和添加剂的使用, 同时溶剂为环境友好的碳酸二甲酯.



图式 21 无催化剂和添加剂的吲哚酮骨架构建

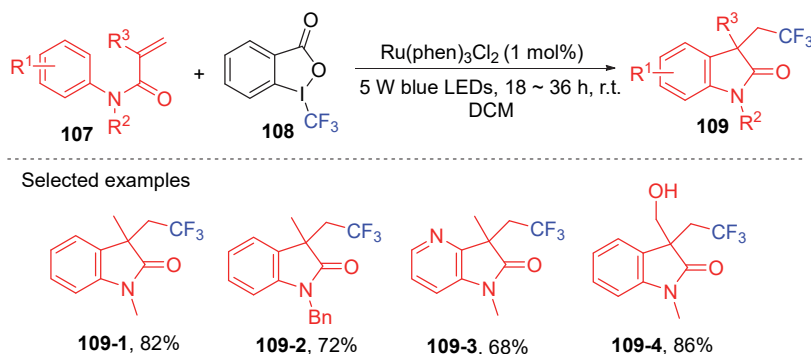
Scheme 21 Catalyst- and additive-free construction of acyl oxindole scaffolds

1.3 含氟烷基自由基

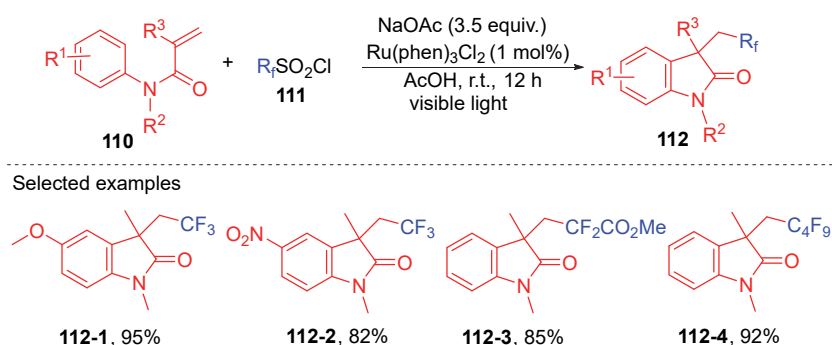
由于氟原子的强电负性、亲脂性、结合亲和力以及生物活性, 将含氟官能团引入吲哚酮骨架能有效改善其物理化学性质. 2013 年, 朱建成课题组^[70]报道了可见光介导的活化烯炔的三氟甲基芳化反应(Scheme 22). 在光敏剂 Ru(phen)₃Cl₂ 的作用下, Togni's 试剂分解得到三氟甲基自由基, 其与 *N*-芳基丙烯酰胺反应得到各种三氟甲基化的吲哚酮产物.

2014 年, Dolbier 课题组^[71]利用含氟烷基磺酰氯为氟源, 实现了含氟吲哚酮化合物的构建(Scheme 23). 在 Ru(phen)₃Cl₂ 的作用下, 氟烷基磺酰氯分解得到氟烷基自由基. 然而, 此反应使用醋酸为溶剂和过量的醋酸钠为碱.

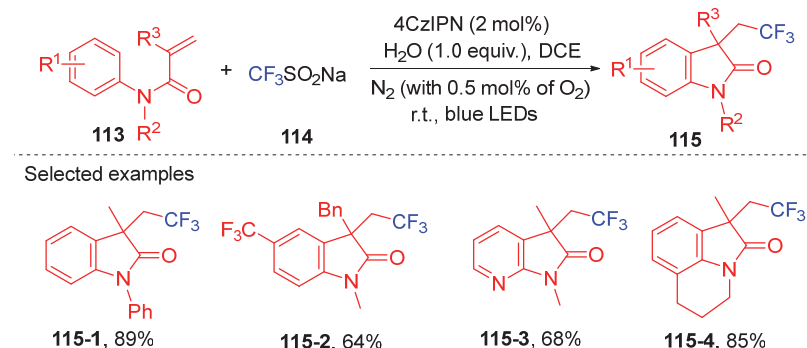
2018 年, 蔡顺有课题组^[72]报道了光催化的活化烯的三氟甲基芳化反应(Scheme 24). 在 4CzIPN 和微量的氧气的作用下, 三氟亚磺酸钠脱二氧化硫形成三氟甲基



图式 22 可见光介导的三氟甲基化吲哚酮衍生物的合成
Scheme 22 Visible-light-mediated synthesis of trifluoromethyl oxindoles



图式 23 可见光介导的氟化吲哚酮衍生物的合成
Scheme 23 Visible-light-mediated synthesis of fluorinated oxindoles



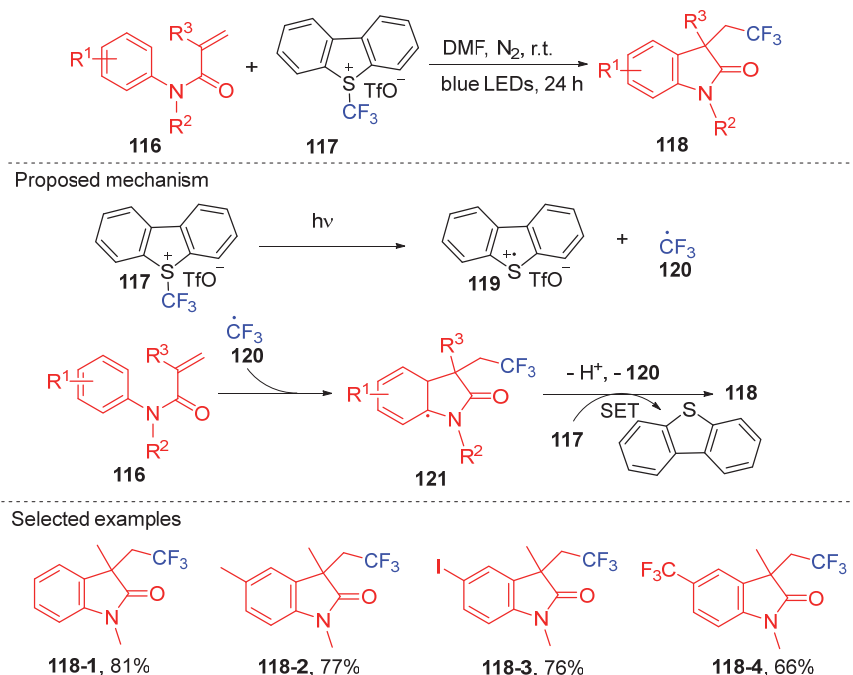
图式 24 三氟甲基磺酸钠参与的自由基串联反应
Scheme 24 Radical tandem reactions involving sodium trifluoromethanesulfonate

自由基, 它与活化烯烃反应得到含有三氟甲基的吲哚酮骨架。值得一提的是, 在此体系中微量的氧气对该反应有促进效果。

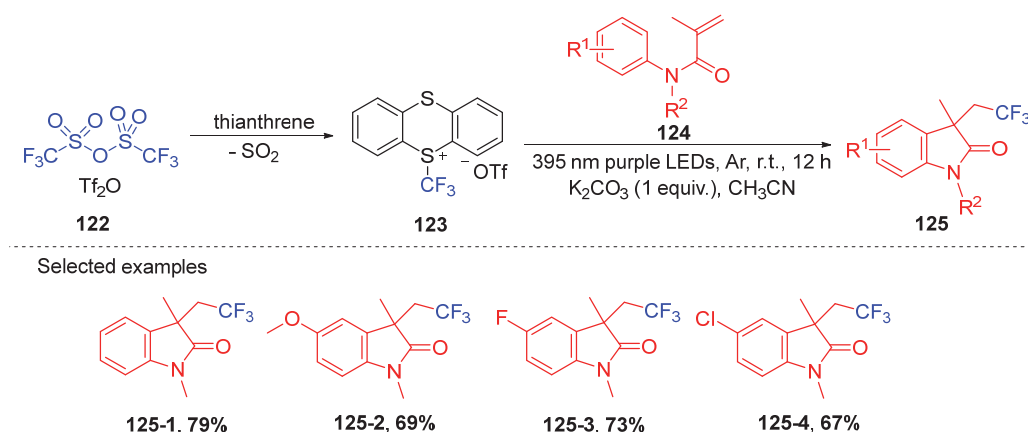
2020 年, 张俊民课题组^[73]报道了一种高度方便和实用的合成三氟甲基化的吲哚酮化合物的方法(Scheme 25)。此方法在无光催化剂和添加剂的条件下进行, 使用 Umemoto 试剂和 *N*-芳基丙烯酰胺为原料, 蓝灯为光源, 以中等到良好的产率获得了一系列三氟甲基化的吲哚酮衍生物。机理研究证实 Umemoto 试剂在蓝光的作用下均裂生成三氟甲基自由基, 其与 *N*-芳基丙烯酰胺

发生自由基加成环化反应得到中间体 **121**; **121** 在 Umemoto 试剂的作用下失去电子, 然后进一步脱质子生成三氟甲基化的吲哚酮产物。

2022 年, 章维华课题组^[74]发展了可见光诱导的 *N*-芳基丙烯酰胺的三氟甲基芳化反应(Scheme 26)。在此反应中, 三氟甲磺酸酐与噻蒾原位形成噻蒾盐 **123**, 后者在紫光的作用下均裂得到三氟甲基自由基, 然后与 *N*-芳基丙烯酰胺在氩气氛围反应得到三氟甲基化的吲哚酮骨架。此反应无需加入光催化剂, 反应机理与先前张俊民组报道的活化烯烃三氟甲基芳化反应十分相似。



图式 25 无催化剂和添加剂的三氟甲基化吲哚酮衍生物的合成
Scheme 25 Catalyst- and additive-free synthesis of trifluoromethyl oxindoles



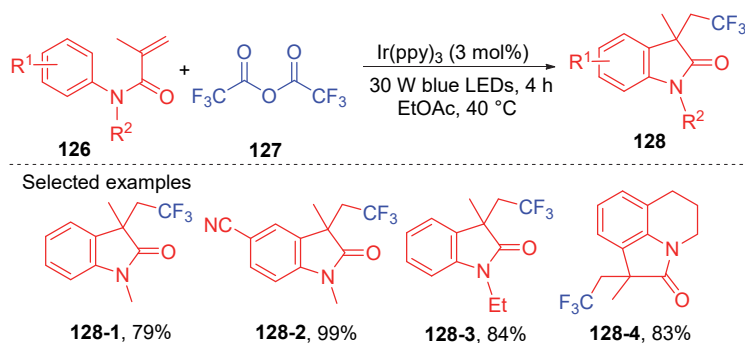
图式 26 三氟甲磺酸酐参与 *N*-芳基丙烯酰胺的三氟甲基芳化
Scheme 26 Trifluoromethylarylation of *N*-arylacrylamides involving triflic anhydride

2023 年, 潘玲课题组^[75]报道了光氧化还原催化的 *N*-芳基丙烯酰胺的三氟甲基芳化反应(Scheme 27). 在光敏剂 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的作用下三氟乙酸酐(TFAA)被还原为三氟甲基自由基, 它与 *N*-芳基丙烯酰胺反应得到三氟甲基化的吲哚酮骨架. 此反应不需要加入任何添加剂, 并且是在绿色溶剂乙酸乙酯中进行.

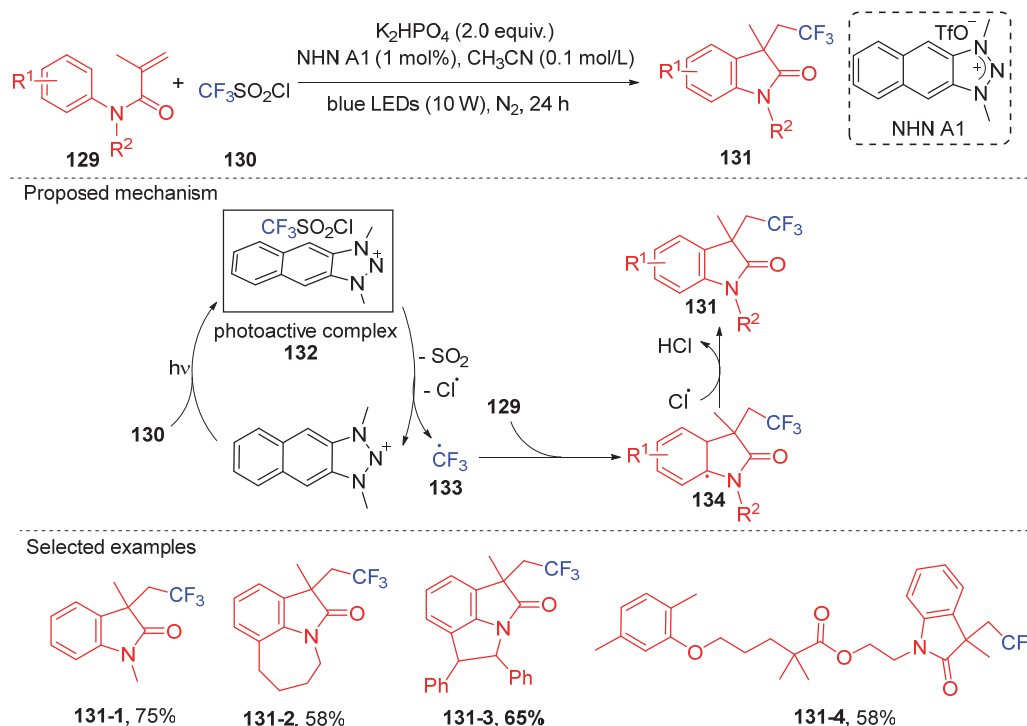
2023 年, 陈祥雨课题组^[76]将氮杂环氮翁离子(NHNs)催化的三氟甲基磺酰氯的光降解用于烯烃的三氟甲基化反应(Scheme 28). 在蓝光的作用下, 氮杂环氮翁离子与三氟甲基磺酰氯形成的感光复合物分解为三氟甲基自由基、氯自由基、二氧化硫和氮杂环氮翁离子.

在氯自由基的作用下, 三氟甲基自由基与 *N*-芳基丙烯酰胺反应生成三氟甲基化的吲哚酮衍生物. 此反应还能用于药物分子的后期修饰. 此外, 在此体系下, 普通的烯烃将发生烯烃的三氟甲基氯化反应.

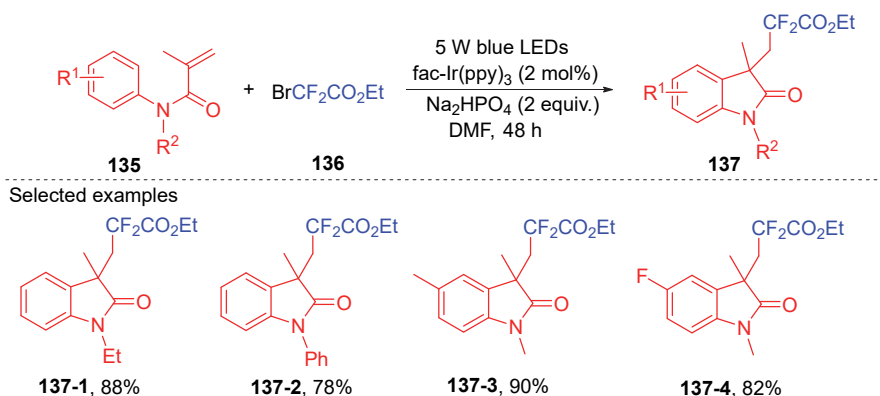
2014 年, 付维军课题组^[77]报道了二氟乙酸乙酯化的吲哚酮化合物的合成方法(Scheme 29). 在蓝光、光敏剂和碱的存在下溴代二氟乙酸乙酯被还原为二氟乙酸乙酯自由基, 后者与 *N*-芳基丙烯酰胺反应得到二氟乙酸乙酯化的吲哚酮产物. 意料之中的是, 含有富电子取代基的底物比含有缺电子取代基的底物反应效果更好, 邻位有取代基的底物反应产率都较低.



图式 27 三氟乙酸酐参与 *N*-芳基丙烯酰胺的三氟甲基芳化
Scheme 27 Trifluoromethylarylation of *N*-arylacrylamides involving TFAA



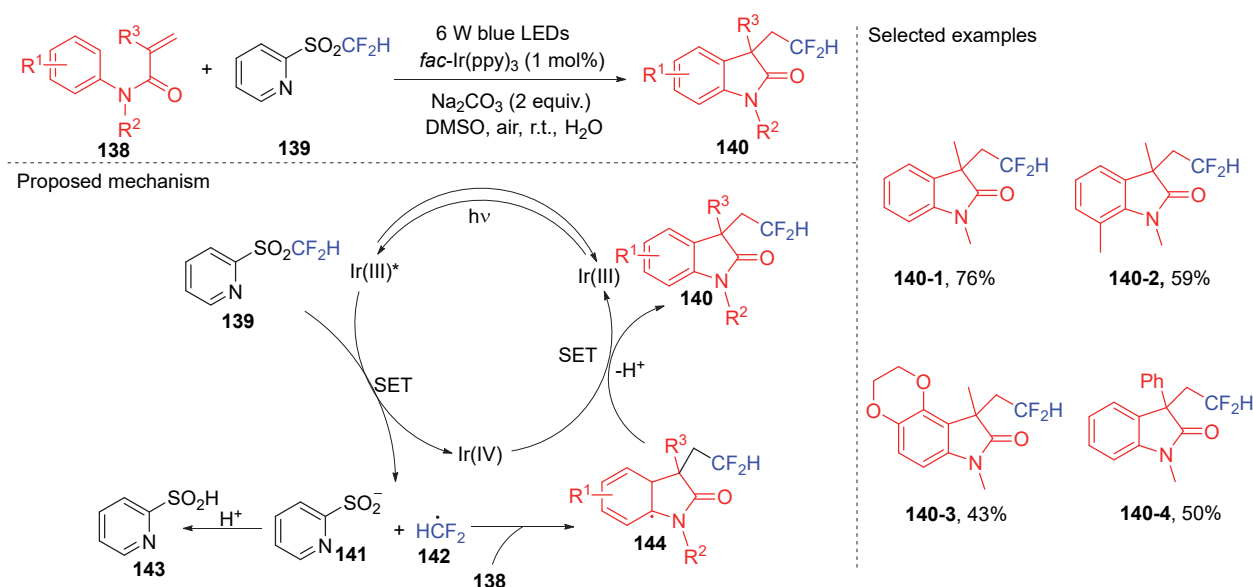
图式 28 三氟甲基磺酰氯的光解用于 *N*-芳基丙烯酰胺的三氟甲基芳化
Scheme 28 Photohomolysis of $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ for *N*-arylacrylamides trifluoromethylarylation



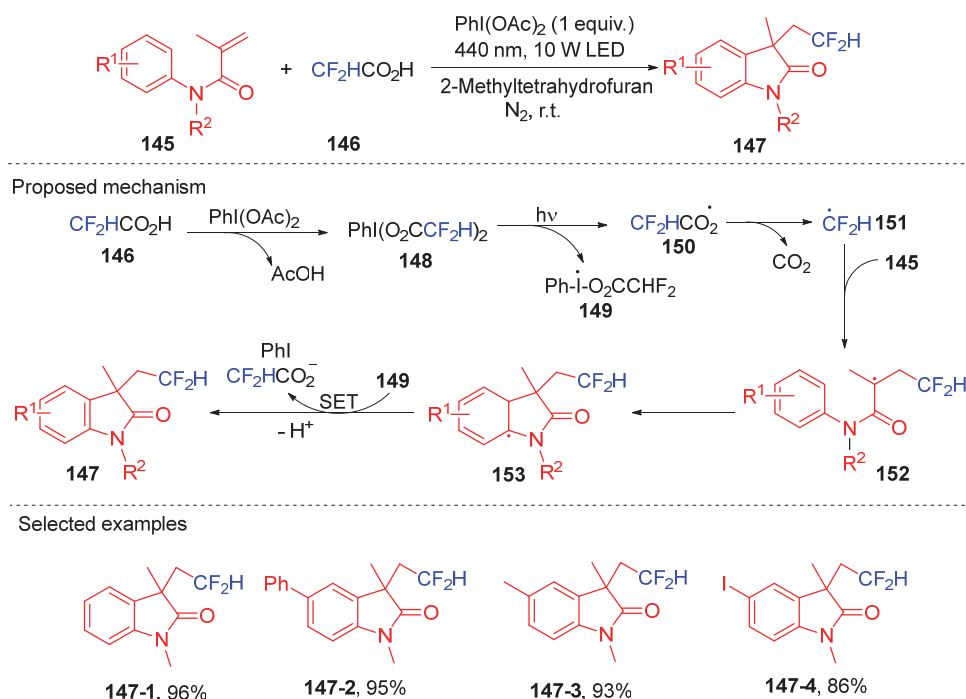
图式 29 溴代二氟乙酸乙酯参与的自由基串连反应
Scheme 29 Radical tandem reaction involving ethyl bromodifluoroacetate

2019 年, 刘吉开课题组^[78]报道了可见光诱导的 *N*-芳基丙烯酰胺的二氟甲基芳化反应(Scheme 30). 在 *fac*-Ir(ppy)₃ 的作用下, 2-((二氟甲基)磺酰基)吡啶能形成二氟甲基自由基和 2-吡啶亚磺酸负离子, 二氟甲基自由基和 *N*-芳基丙烯酰胺反应得到二氟甲基化的吲哚酮产物. 在一定量的水存在的情况下, 2-吡啶亚磺酸负离子大部分转化为酸.

2021 年, 何卫民课题组^[79]报道了光诱导的二氟乙酸、*N*-芳基丙烯酰胺和二乙酸碘苯的一锅串联反应合成二氟甲基化吲哚酮化合物的策略(Scheme 31). 此反应在缺乏添加剂和光敏剂的条件下进行, 以良好到优秀的产率获得了各种二氟甲基化的吲哚酮衍生物. 根据他们提出的机理, 二氟乙酸和二乙酸碘苯原位形成中间体 **148**, 其在蓝光的作用下发生均裂脱二氧化碳得到二价



图式 30 可见光介导的二氟甲基化吲哚酮衍生物的合成
Scheme 30 Visible-light-mediated synthesis of difluoromethyl oxindoles



图式 31 二氟乙酸用于二氟甲基化的吲哚酮衍生物的合成
Scheme 31 Difluoroacetic acid for the synthesis of difluoromethyl oxindoles

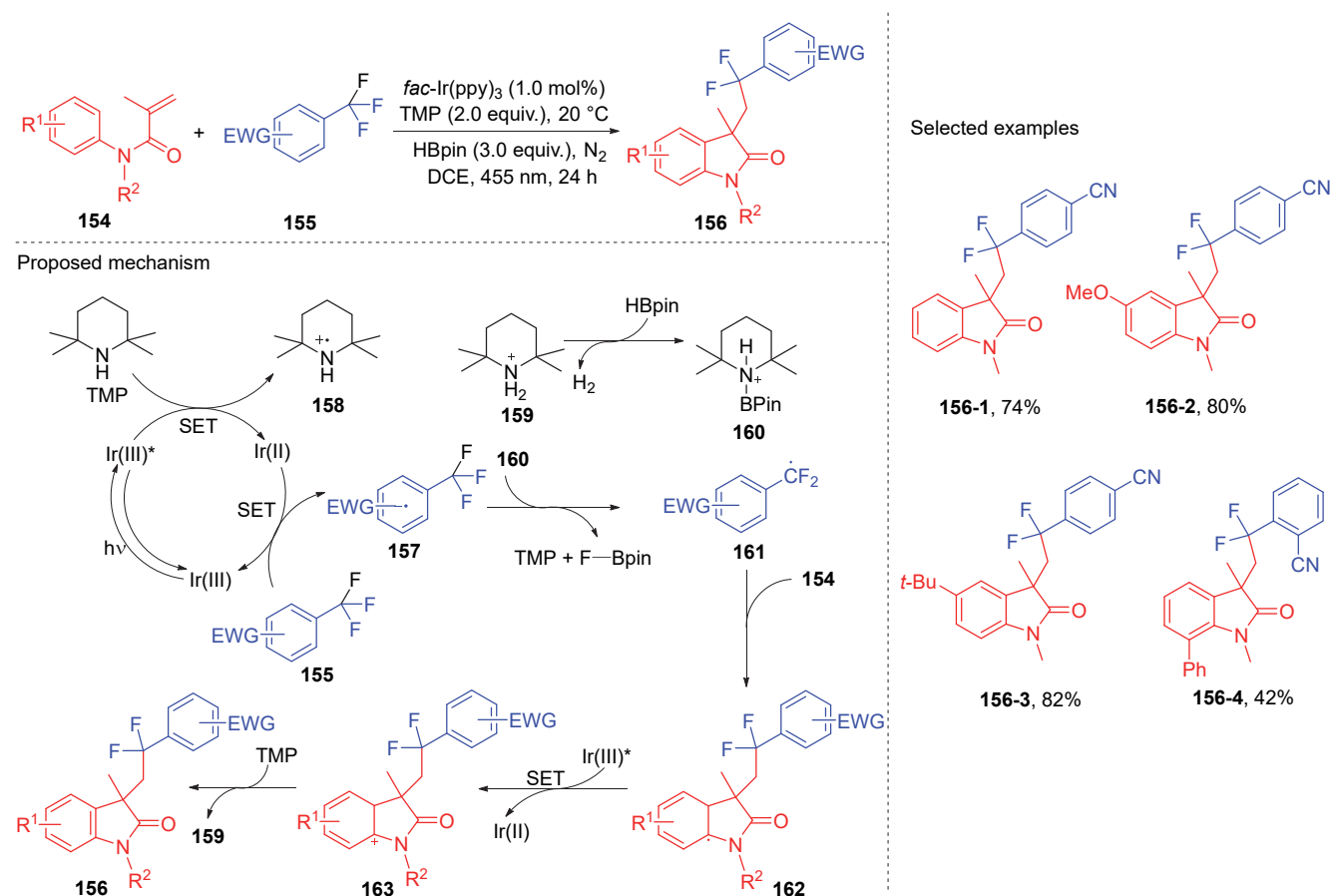
碘自由基和二氟甲基自由基. 在二价碘自由基的作用下, 二氟甲基自由基与 *N*-芳基丙烯酰胺反应形成二氟甲基化的吲哚酮产物.

芳基二氟甲基化合物是药物化学中重要的结构单元, 将简单易得的三氟甲基芳烃转化为二氟甲基化合物具有高度的原子和步骤经济性. 然而, 三氟甲基芳烃的碳氟键断裂是非常有挑战性的, 因为 $C(sp^3)-F$ 键非常惰性, 所以选择性单个碳氟键断裂非常困难. 2017 年, König 课题组^[80]报道了光催化和路易斯酸活化相结合的三氟甲基选择性单个碳氟键断裂的策略(Scheme 32). 此策略能应用于含氟吲哚酮骨架的构建. 根据作者提出的机理, 质子化的四甲基哌啶与频哪醇硼烷脱去氢气形成中间体 **160**. 在 *fac*-Ir(ppy)₃ 的作用下三氟甲基衍生物被还原成中间体 **157**, 后者在中间体 **160** 的作用下脱掉氟负离子得到二氟苄基自由基 **161**; 其与 *N*-芳基丙烯酰胺反应得到二氟甲基化的吲哚酮产物. 值得注意的是, 三氟甲基底物必须另外带吸电子基团才能使碳氟键断裂.

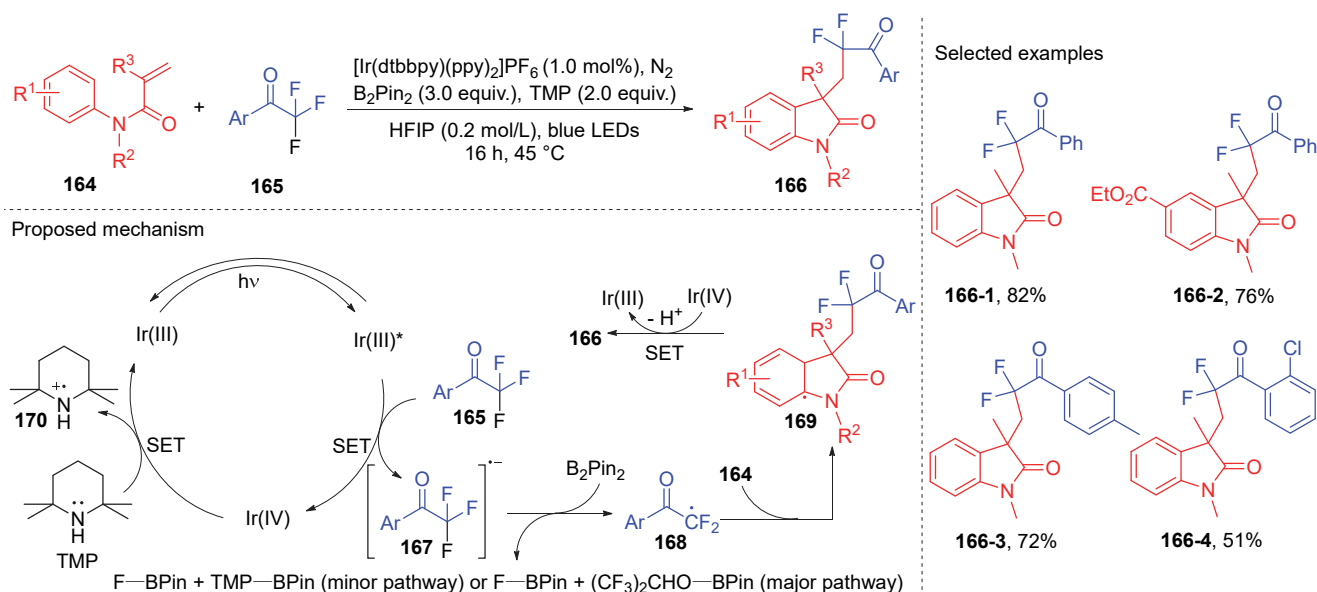
受到 König 组工作的启发, 2022 年 Chatterjee 等^[81]发展了可见光氧化还原催化的三氟甲基酮的选择性单

一碳氟键活化策略(Scheme 33). 在蓝光、催化量的 [Ir(dtbppy)(ppy)₂]PF₆、联硼酸频哪醇酯和四甲基哌啶的存在下, *N*-芳基丙烯酰胺和三氟甲基酮在六氟异丙醇中脱掉一分子氟化氢得到二氟化的吲哚酮产物. 三氟甲基酮被激发态的光敏剂还原为三氟甲基酮自由基负离子, 可以通过联硼酸频哪醇酯与六氟异丙醇或四甲基哌啶的作用脱去氟负离子, 形成二氟甲基自由基. 密度泛函理论(DFT)研究表明六氟异丙醇在三氟甲基酮的单电子还原和脱氟过程中起着重要的作用.

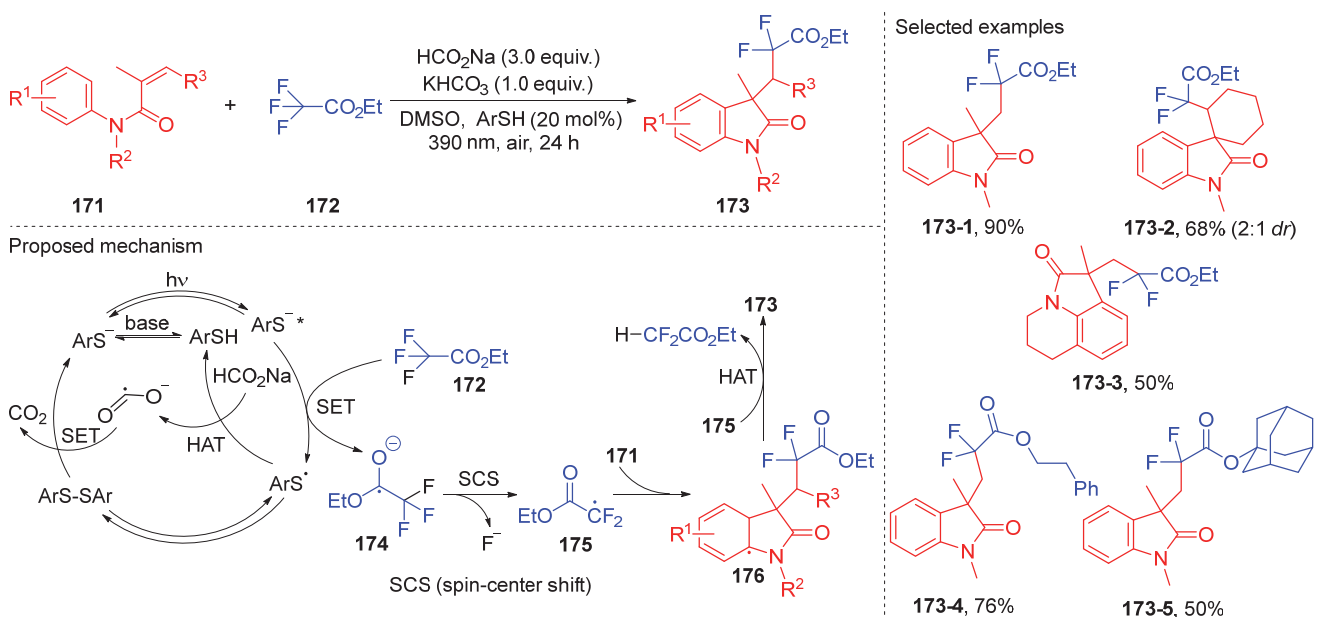
2023 年, Molander 课题组^[82]报道了无过渡金属催化的光化学碳氟键活化制备二氟吲哚酮衍生物的策略(Scheme 34). 在甲酸钠和芳基硫酚形成的光催化体系, 三氟乙酸乙酯与 *N*-芳基丙烯酰胺反应生成二氟吲哚酮化合物. 在空气氛围下此反应可以实现二氟吲哚酮化合物的克级制备. 在反应体系下 *N*-芳基丙烯酰胺拥有广泛的底物范围, 三氟甲基化合物的底物范围包括三氟乙酸酯类和 *N*-芳基三氟乙酰胺类化合物. 在紫外光的辐射下芳基硫酚负离子具备很强的还原能力, 它可将三氟乙酸乙酯还原为中间体 **174**, 其经过自旋中心转移(SCS)过程脱去氟负离子得到二氟乙酸乙酯自由基.



图式 32 三氟甲基芳烃的选择性单一碳氟键活化
Scheme 32 Selective single $C(sp^3)-F$ bond activation of trifluoromethylarenes



图式 33 三氟甲基酮的选择性单碳氟键活化

Scheme 33 Selective single C(sp³)-F bond activation of trifluoromethyl ketones

图式 34 光介导的三氟乙酸乙酯的选择性碳氟键活化

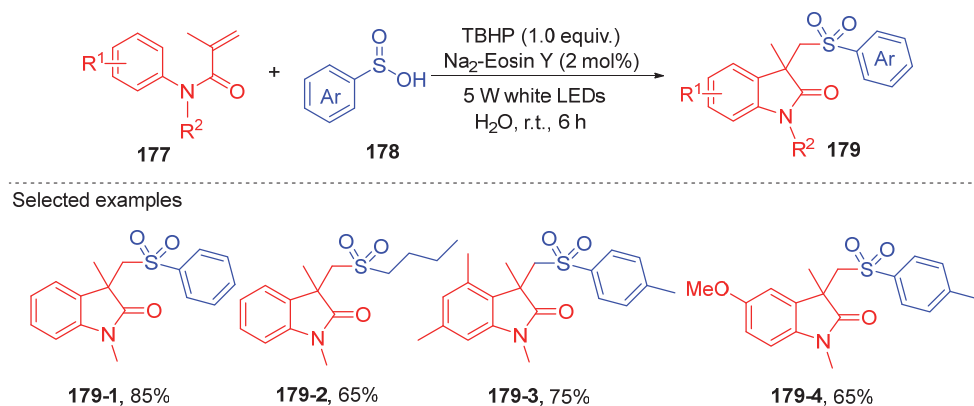
Scheme 34 Selective single C(sp³)-F bond activation of ethyl trifluoroacetate

1.4 磺酰基自由基参与吡啶酮骨架的构建

2015 年, 王磊课题组^[83]报道了可见光氧化还原催化的磺化吡啶酮衍生物的合成方法(Scheme 35). 在伊红 Y 二钠盐和叔丁基过氧化氢形成的催化体系中, *N*-芳基丙烯酰胺和芳基亚磺酸在水中以良好到优秀的产率生成多种磺化的吡啶酮产物. 这个反应不仅条件温和而且避免了有机溶剂和金属催化剂的使用.

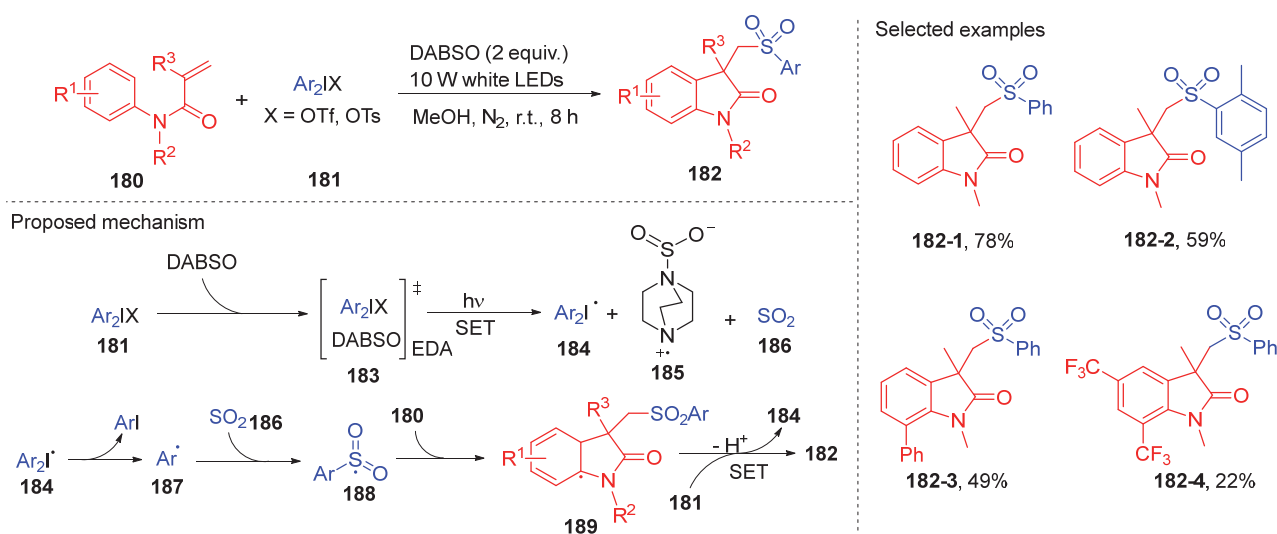
2018 年, Manolikakes 课题组^[84]发展了一种可见光

诱导的磺化吡啶酮衍生物的构建方法(Scheme 36). 在白光的作用下, *N*-芳基丙烯酰胺、二芳基碘盐和固态二氧化硫(DABSO)在甲醇中发生自由基串联反应, 生成磺化吡啶酮产物. 这个反应在无光敏剂和添加剂的条件下进行, 并且展现出优越的官能团耐受性. 环境友好的二芳基碘盐被光均裂生成芳基自由基, 其与固态二氧化硫原位形成磺酰基自由基; 在此体系下, 不对称的二芳基碘盐是一种具有化学选择性的芳基迁移试剂.



图式 35 光介导的磺酰化吲哚酮衍生物的合成

Scheme 35 Visible-light-mediated synthesis of sulfonated oxindoles



图式 36 可见光诱导的三组分反应

Scheme 36 Visible-light-induced three components reactions

2021 年, 汪清民课题组^[85]发展了可见光诱导的选择性合成磺酰胺化的吲哚酮衍生物和磺酸盐化的吲哚酮衍生物的策略(Scheme 37). 通过控制光催化剂和碱, 二甲胺基磺酰氯能选择性地形成二甲胺磺酰自由基和三氧化硫自由基负离子, 它们与 *N*-芳基丙烯酰胺进行自由基加成环化反应分别形成磺酰胺化的吲哚酮产物和磺酸盐化的吲哚酮产物. 各种富电子、缺电子、易氧化或易还原的基团在此体系下都是兼容的, 这种方法还能用于复杂分子的后期修饰. 与传统的磺化方法相比, 该方案避免了二氧化硫、磺酸及化学计量还原剂或氧化剂的使用.

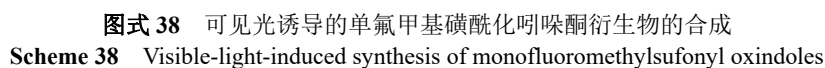
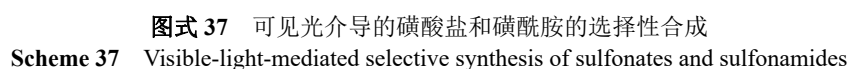
2023 年, 阳华课题组^[86]报道了可见光诱导的三价碘试剂与固态二氧化硫(DABSO)参与的活化烯烃的单氟甲基磺酰化反应(Scheme 38). 在 405 nm 的可见光的作用下, $\text{PhI}(\text{OCOCH}_2\text{F})_2$ 均裂脱羧得到单氟甲基自由基与二价碘自由基中间体; 单氟甲基自由基插入固态二氧化硫(DABSO)形成单氟甲基磺酰自由基; 在中间体 204

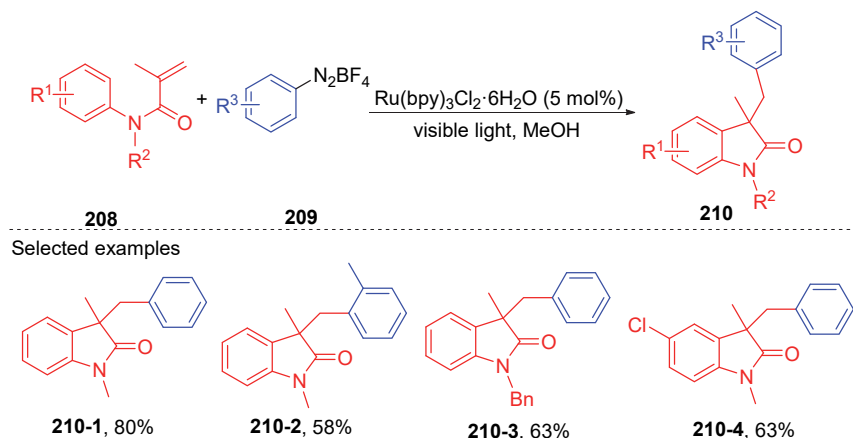
的作用下, 单氟甲基磺酰自由基与 *N*-芳基丙烯酰胺反应得到单氟甲基磺酰化的吲哚酮产物. 此反应避免了光敏剂的使用, 使用固态二氧化硫为硫源, 条件温和, 底物广泛.

1.5 其它类型自由基

2013 年, 邹大鹏等^[87]报道了可见光诱导的芳基重氮盐与 *N*-芳基丙烯酰胺的自由基加成环化反应(Scheme 39). 在光敏剂 $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的作用下, 芳基重氮盐被还原成芳基自由基, 其与 *N*-芳基丙烯酰胺进行自由基加成环化反应得到芳基取代的吲哚酮产物. 此合成策略具备反应条件温和、实验操作简单和产物结构多样等特点.

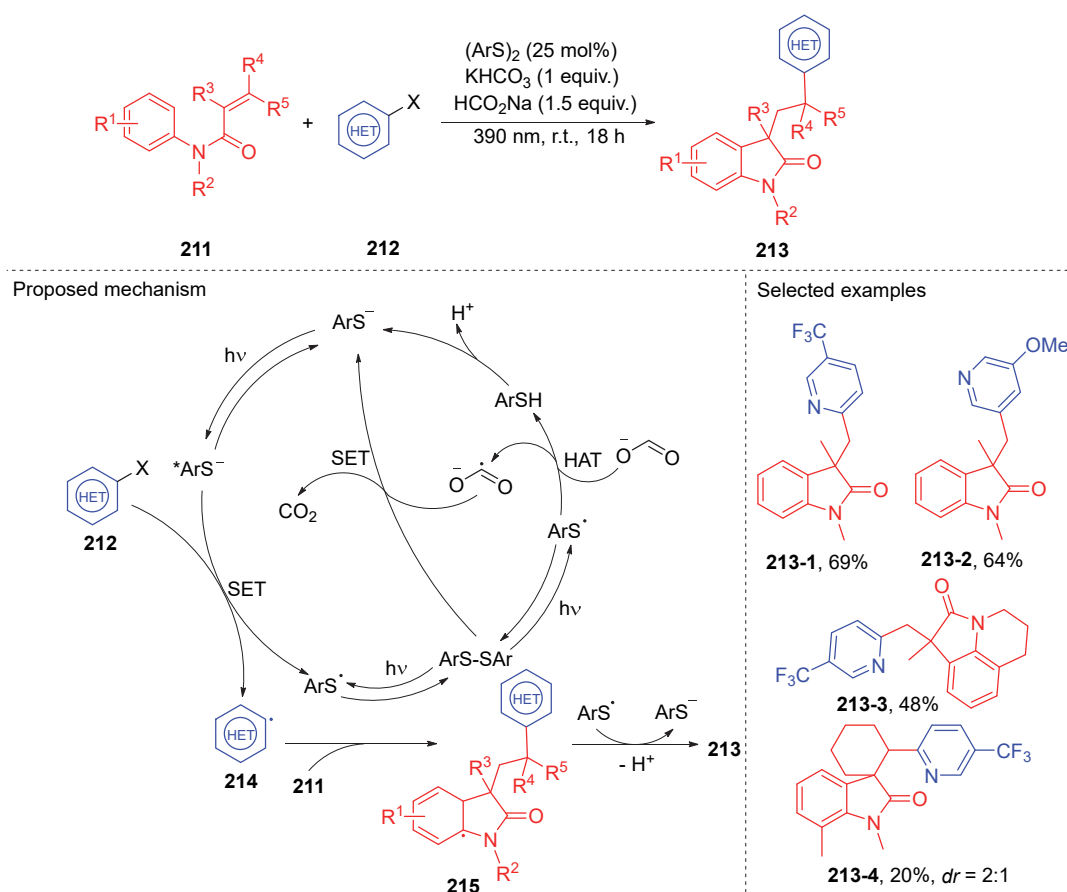
2023 年, Molander 组^[88]报道了在芳基过硫醚与甲酸钠形成的光催化体系下杂芳基卤化物与 *N*-芳基丙烯酰胺的自由基加成环化反应(Scheme 40). 芳基过硫醚与甲酸钠生成芳基硫负离子, 它吸收紫光得到激发态的





图式 39 芳基重氮盐参与的自由基串连反应

Scheme 39 Radical tandem reactions involving aryl diazonium salts



图式 40 杂芳基卤化物参与 3,3-二取代吲哚酮衍生物的合成

Scheme 40 Synthesis of 3,3-disubstituted oxindoles involving (hetero)aryl halides

芳基硫负离子; 其具有极强的还原能力, 能将杂芳基卤化物还原为杂芳基自由基. 此反应兼容含有各种官能团的杂芳基卤和 *N*-芳基丙烯酰胺. 克级反应和产物的后转化反应说明此反应的实用性.

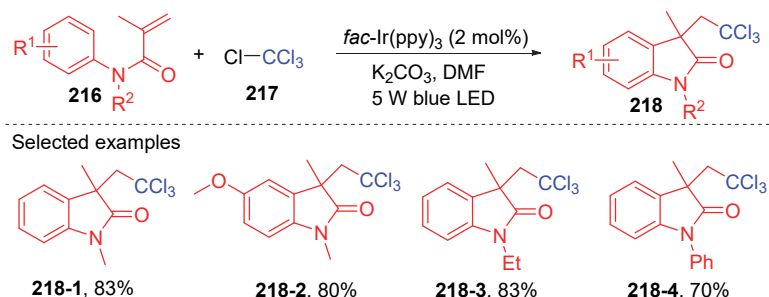
2015 年, 付维军课题组^[89]报道了光介导的 *N*-芳基丙烯酰胺的三氯甲基芳化反应(Scheme 41). 他们使用

四氯化碳为三氯甲基源, 在 *fac*-Ir(ppy)₃ 的作用下, 四氯化碳与 *N*-芳基丙烯酰胺脱掉一分子氯化氢得到三氯甲基化的吲哚酮产物.

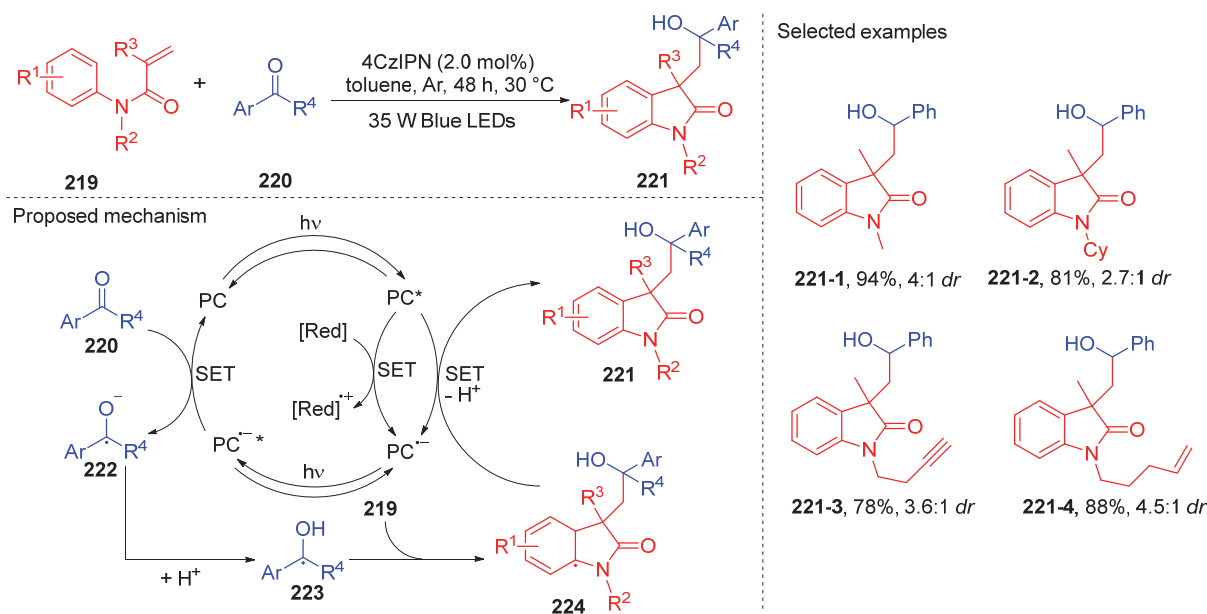
2022 年, 黄华文等^[90]报道了在无金属和无添加剂的条件下, 连续的光诱导电子转移介导的氧化还原中性极性反转羰基偶联反应(Scheme 42). 在光敏剂 4CzIPN

的作用下, 羰基化合物形成的酮基自由基与 *N*-芳基丙烯酸酰胺进行偶联环化反应, 形成有价值的羟烷基吲哚酮产物。克级反应和产物多样的后续转化证明这个反应的实用性。

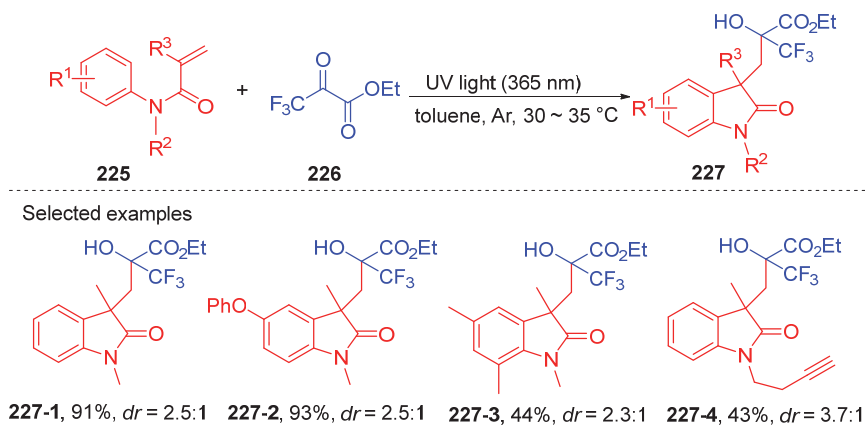
在此工作的基础上, 黄华文等^[91]进一步发展了无光催化剂和添加剂的三氟丙酮酸乙酯与 *N*-芳基丙烯酸酰胺的自由基加成环化反应(Scheme 43)。在 365 nm 的紫外光作用下, 三氟丙酮酸乙酯被激发为双自由基形式的



图式 41 *N*-芳基丙烯酸酰胺的三氯甲基芳化
Scheme 41 Trichloromethylation of *N*-arylacrylamides



图式 42 羟烷基吲哚酮衍生物的合成
Scheme 42 Synthesis of hydroxyalkyl oxindoles



图式 43 无光催化剂和添加剂的三氟甲基化吲哚酮衍生物的合成
Scheme 43 Catalyst- and additive-free synthesis of trifluoromethyl oxindoles

激发态, 其与 *N*-芳基丙烯酰胺发生自由基串联反应, 以中等到优秀的产率得到各种三氟甲基化的吲哚酮衍生物. 机理研究表明, 三氟丙酮酸乙酯在 365 nm 处有很强的吸收; 激发态的三氟丙酮酸乙酯与 *N*-芳基丙烯酰胺有很强的相互作用; 开关灯实验证明这是一个光诱导的反应.

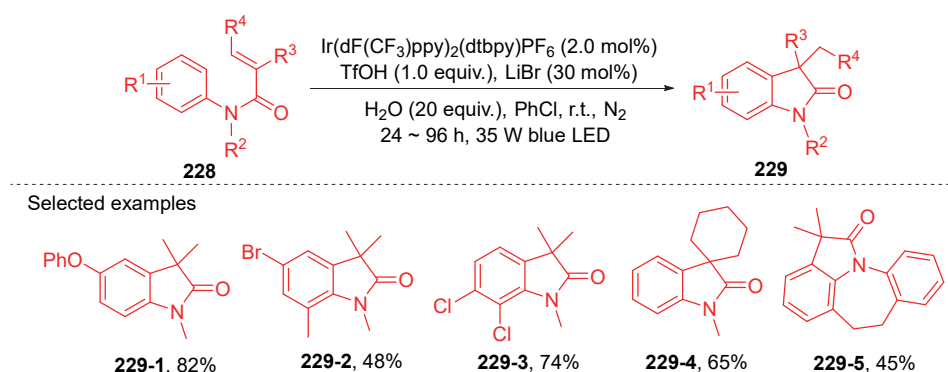
2 *N*-芳基丙烯酰胺的氢芳化反应

2021 年, 黄华文等^[43]报道了光介导的质子耦合电子转移(PCET)允许的 *N*-芳基丙烯酰胺的氢芳化反应(Scheme 44). 在等物质的量的三氟甲磺酸和催化量的 $\text{Ir}(\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy})_2(\text{dtbpy})\text{PF}_6$ 的作用下, *N*-芳基丙烯酰胺发

生分子内氢芳化反应得到吲哚酮产物. 溴化锂和水的加入能极大地提高反应产率, 此反应还伴随少量的二氢喹啉酮产物.

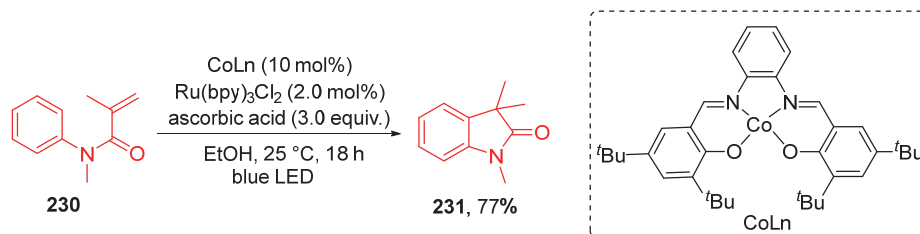
2022 年, Matsunaga 课题组^[46]报道了钴光氧化还原双催化的烯烃的分子内氢芳化反应(Scheme 45). 蓝光为光源, $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ 为光敏剂, 钴的配合物为催化剂, 3 equiv. 的抗坏血酸为酸, 乙醇为溶剂, 以中等到良好的产率获得各种 δ -内酰胺. 其中有一例为 *N*-甲基-*N*-苯基甲基丙烯酰胺的分子内五元环化反应.

2023 年, 陈祥雨课题组^[44]报道光催化的电荷转移复合物介导的烯烃分子内氢芳化反应(Scheme 46). 此策略能用于吲哚酮化合物的合成, 机理研究表明, 在光



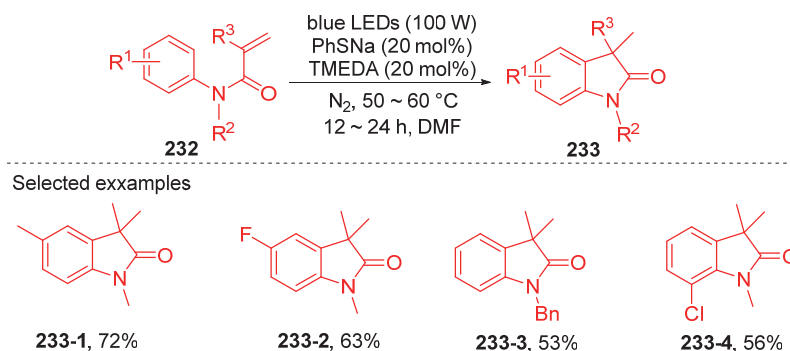
图式 44 质子耦合电子转移允许的 *N*-芳基丙烯酰胺的氢芳化

Scheme 44 PCET enabled hydroarylation of *N*-arylacrylamides



图式 45 钴光氧化还原双催化的烯烃分子内氢芳化

Scheme 45 Intramolecular hydroarylation of alkenes using cobalt-photoredox dual catalysis



图式 46 电荷转移复合物介导的烯烃分子内氢芳化反应

Scheme 46 CTC mediated hydroarylation of *N*-arylacrylamides

的作用下,催化量的苯硫酚钠与 *N*-芳基丙烯酰胺形成电荷转移复合物,其能促使 *N*-芳基丙烯酰胺发生分子内氢芳化反应。

3 总结与展望

本文综述了近年来光介导的 *N*-芳基丙烯酰胺合成吡啶酮衍生物的反应,主要包括 *N*-芳基丙烯酰胺与烷基自由基前体、含氟烷基自由基前体、酰基自由基前体、磺酰基自由基前体以及其它类型自由基前体的自由基串联反应及其氢芳化反应。光介导的 *N*-芳基丙烯酰胺参与的自由基串联反应及其氢芳化反应发展迅速,催化体系越来越简单,自由基前体越来越丰富,构筑的吡啶酮衍生物范围越来越广泛。它们已经成为构筑吡啶酮衍生物的重要策略。尽管 *N*-芳基丙烯酰胺参与的自由基串联反应及氢芳化反应已经取得了重要进展,但是,目前仍然存在一些有待解决的问题:(1)大部分光催化的自由基串联反应需要使用昂贵的过渡金属催化剂,其成本问题和金属残留问题将不可避免地影响其深入拓展和应用;(2)在已报道的光介导的 *N*-芳基丙烯酰胺参与的自由基串联反应中,通常需要使用光催化剂和添加剂,无催化剂光催化反应有待进一步发展。随着近年光、电和机械化学等环境友好合成策略的发展, *N*-芳基丙烯酰胺的自由基型环合反应必将取得进一步研究进展。

References

- Christensen, M. K.; Erichsen, K. D.; Trojel-Hansen, C.; Tjørnelund, J.; Nielsen, S. J.; Frydenvang, K.; Johansen, T. N. Nielsen, B.; Sehested, M.; Jensen, P. B.; Ikaunieks, M.; Zaichenko, A.; Loza, E.; Kalvinsh, I.; Björklund, F. *J. Med. Chem.* **2010**, *53*, 7140.
- Ding, K.; Lu, Y.; Nikolovska-Coleska, Z.; Wang, G.; Qiu, S.; Shangary, S.; Gao, W.; Qin, D.; Stuckey, J.; Krajewski, K.; Roller, P. P.; Wang, S. *J. Med. Chem.* **2006**, *49*, 3432.
- Khetmalis, Y. M.; Shivani, M.; Murugesan, S.; Chandra Sekhar, K. *V. G. Biomed. Pharmacother.* **2021**, *141*, 111842.
- Leclerc, G.; Marciniak, G.; Decker, N.; Schwartz, J. *J. Med. Chem.* **1986**, *29*, 2427.
- Taylor, R. D.; MacCoss, M.; Lawson, A. D. G. *J. Med. Chem.* **2014**, *57*, 5845.
- Teramoto, S.; Tanaka, M.; Shimizu, H.; Fujioka, T.; Tabusa, F.; Imaizumi, T.; Yoshida, K.; Fujiki, H.; Mori, T.; Sumida, T.; Tomimaga, M. *J. Med. Chem.* **2003**, *46*, 3033.
- Umer, S. M.; Solangi, M.; Khan, K. M.; Saleem, R. S. *Molecules* **2022**, *27*, 7586.
- Zhao, X.; Fan, H.; Xu, Y.; Liao, X.; Zhang, X. *Chin. J. Org. Chem.* **2023**, *43*, 3997 (in Chinese).
(赵雪纯, 樊辉, 徐瑶, 廖小铭, 张小祥, 有机化学, **2023**, *43*, 3997.)
- Huang, H.; Li, X.; Su, J.; Song, Q. *Chin. J. Org. Chem.* **2023**, *43*, 1146 (in Chinese).
(黄华, 李鑫, 苏建科, 宋秋玲, 有机化学, **2023**, *43*, 1146.)
- Chen, X.; Ouyang, W.; Li, X.; He, W. *Chin. J. Org. Chem.* **2023**, *43*, 4213 (in Chinese).
(陈祥, 欧阳文韬, 李满, 何卫民, 有机化学, **2023**, *43*, 4213.)
- Ren, Z.; Luo, W.; Zhou, J. *Chin. J. Org. Chem.* **2023**, *43*, 2026 (in Chinese).
(任志军, 罗维伟, 周俊, 有机化学, **2023**, *43*, 2026.)
- Li, J.; Wang, Y.; Meng, T.; Huang, Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2022**, *42*, 2222 (in Chinese).
(李婧婕, 王宇豪, 孟甜甜, 黄毅勇, 有机化学, **2022**, *42*, 2222.)
- Sun, X.; Li, K.; Zhao, S.; Zha, Z.; Wang, Z. *Chin. Chem. Lett.* **2022**, *33*, 5106.
- Qu, Z.; Tian, T.; Deng, G.; Huang, H. *Chin. Chem. Lett.* **2023**, *34*, 107565.
- Wang, S.; Jiang, P.; Li, R.; Yang, M.; Deng, G. *Chin. J. Org. Chem.* **2022**, *42*, 129 (in Chinese).
(王硕文, 姜平宇, 李睿, 杨沐阳, 邓国军, 有机化学, **2022**, *42*, 129.)
- Ouyang, W.-T.; Jiang, J.; Jiang, Y.-F.; Li, T.; Liu, Y.-Y.; Ji, H.-T.; Ou, L.-J.; He, W.-M. *Chin. Chem. Lett.* **2024**, *35*, 110038.
- Zhao, Y.-S.; Jiang, X.-F. *Chin. J. Org. Chem.* **2023**, *43*, 786 (in Chinese).
(赵银松, 姜雪峰, 有机化学, **2023**, *43*, 786.)
- Lu, Y.-H.; Wu, C.; Hou, J.-C.; Wu, Z.-L.; Zhou, M.-H.; Huang, X.-J.; He, W.-M. *ACS Catal.* **2023**, *13*, 13071.
- Gui, Q.-W.; Teng, F.; Yu, P.; Wu, Y.-F.; Nong, Z.-B.; Yang, L.-X.; Chen, X.; Yang, T.-B.; He, W.-M. *Chin. J. Catal.* **2023**, *44*, 111.
- Cravotto, G.; Giovenzana, G. B.; Palmisano, G.; Penoni, A.; Pilati, T.; Sisti, M.; Stazi, F. *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, *17*, 3070.
- Pellegrini, C.; Strässler, C.; Weber, M.; Borschberg, H.-J. *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, *5*, 1979.
- Chen, X.; Duan, S.; Tao, C.; Zhai, H.; Qiu, F. *G. Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7204.
- Bethke, T.; Brunkhorst, D.; der Leyen, H. v.; Meyer, W.; Nigbur, R.; Scholz, H. *Naunyn-Schmiedeberg's Arch. Pharmacol.* **1988**, *337*, 576.
- Jia, K.; Lv, X.; Xing, D.; Che, J.; Liu, D.; Thumar, N. J.; Dong, S.; Hu, W. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 23265.
- Hewawasam, P.; Gribkoff, V. K.; Pendri, Y.; Dworetzky, S. I.; Meanwell, N. A.; Martinez, E.; Boissard, C. G.; Post-Munson, D. J.; Trojnecki, J. T.; Yeleswaram, K.; Pajor, L. M.; Knipe, J.; Gao, Q.; Perrone, R.; Starrett, J. E. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2002**, *12*, 1023.
- Singh, J.; Sharma, A. *Adv. Synth. Catal.* **2021**, *363*, 4284.
- Wu, X.; Zhao, F.; Ji, X.; Huang, H. *Chin. J. Org. Chem.* **2022**, *42*, 4323 (in Chinese).
(巫晓婷, 赵峰, 姬小趁, 黄华文, 有机化学, **2022**, *42*, 4323.)
- Qu, Z.; Ji, X.; Tian, L.; Mao, G.; Deng, G.; Huang, H. *Org. Biomol. Chem.* **2023**, *21*, 940.
- Liang, K.; Li, N.; Zhang, Y.; Li, T.; Xia, C. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 3049.
- Zhang, Y.-C.; Jiang, F.; Shi, F. *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 425.
- Li, G.; Liu, M.; Zou, S.; Feng, X.; Lin, L. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 8708.
- He, C.; Tang, X.; He, X.; Zhou, Y.; Liu, X.; Feng, X. *Chin. Chem. Lett.* **2023**, *34*, 107487.
- Marchese, A. D.; Larin, E. M.; Mirabi, B.; Lautens, M. *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 1605.
- Hennessy, E. J.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12084.
- Larin, E. M.; Masson-Makdissi, J.; Jang, Y. J.; Lautens, M. *ACS Catal.* **2022**, *12*, 12744.
- Wang, Y.; Ping, Y.; Kong, W. *Chin. Chem. Lett.* **2023**, *34*, 108453.
- Li, C.; Yang, S. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 4365.
- Wang, X.; Wang, Z.; Li, Z.; Sun, K. *Chin. Chem. Lett.* **2023**, *34*, 108045.
- Gao, Q.; Jing, Q.; Chen, Y.; Sun, J.; Zhou, M. *Chin. J. Org. Chem.* **2022**, *42*, 257 (in Chinese).
(高启升, 荆祺, 陈阳, 孙京, 周明东, 有机化学, **2022**, *42*, 257.)
- Tang, S.; Li, Z.; Wang, M.; Li, Z.; Sheng, R. *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 5285.
- Zhang, M.-Z.; Ji, P.-Y.; Liu, Y.-F.; Guo, C.-C. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 10777.
- Zhou, M.-B.; Song, R.-J.; Ouyang, X.-H.; Liu, Y.; Wei, W.-T.; Deng, G.-B.; Li, J.-H. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 2690.
- Liu, Z.; Zhong, S.; Ji, X.; Deng, G.-J.; Huang, H. *ACS Catal.* **2021**,

- 11, 4422.
- [44] Ren, Y.-Z.; Fang, C.-Z.; Zhang, B.-B.; He, L.; Tu, Y.-L.; Chen, X.-Y. *Org. Lett.* **2023**, 25, 3585.
- [45] Liu, Z.; Ji, X.; Zhao, F.; Deng, G.; Huang, H. *Catalysts* **2023**, 13, 1007.
- [46] Yamaguchi, Y.; Seino, Y.; Suzuki, A.; Kamei, Y.; Yoshino, T.; Kojima, M.; Matsunaga, S. *Org. Lett.* **2022**, 24, 2441.
- [47] Xie, J.; Xu, P.; Li, H.; Xue, Q.; Jin, H.; Cheng, Y.; Zhu, C. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 5672.
- [48] Tang, Q.; Liu, X.; Liu, S.; Xie, H.; Liu, W.; Zeng, J.; Cheng, P. *RSC Adv.* **2015**, 5, 89009.
- [49] Jin, Y.; Jiang, M.; Wang, H.; Fu, H. *Sci. Rep.* **2016**, 6, 20068.
- [50] Liu, F.; Li, P. *J. Org. Chem.* **2016**, 81, 6972.
- [51] Xie, Z.; Li, P.; Hu, Y.; Xu, N.; Wang, L. *Org. Biomol. Chem.* **2017**, 15, 4205.
- [52] Gao, X.; Dong, W.; Hu, B.; Gao, H.; Yuan, Y.; Xie, X.; Zhang, Z. *RSC Adv.* **2017**, 7, 49299.
- [53] Lu, M.; Zhang, T.; Tan, D.; Chen, C.; Zhang, Y.; Huang, M.; Cai, S. *Adv. Synth. Catal.* **2019**, 361, 4237.
- [54] Xia, D.; Li, Y.; Miao, T.; Li, P.; Wang, L. *Green Chem.* **2017**, 19, 1732.
- [55] Li, X.; Han, M.-Y.; Wang, B.; Wang, L.; Wang, M. *Org. Biomol. Chem.* **2019**, 17, 6612.
- [56] He, F.-S.; Ye, S.; Wu, J. *ACS Catal.* **2019**, 9, 8943.
- [57] Lu, Y.; Fang, C.-Z.; Liu, Q.; Li, B.-L.; Wang, Z.-X.; Chen, X.-Y. *Org. Lett.* **2021**, 23, 5425.
- [58] Sun, Z.; Huang, H.; Wang, Q.; Huang, C.; Mao, G.; Deng, G.-J. *Org. Chem. Front.* **2022**, 9, 3506.
- [59] Du, J.; Wang, X.; Wang, H.; Wei, J.; Huang, X.; Song, J.; Zhang, J. *Org. Lett.* **2021**, 23, 5631.
- [60] Yan, W.; Qu, Z.; Zhao, F.; Deng, G.-J.; Mao, G.-J.; Huang, H. *Adv. Synth. Catal.* **2023**, 365, 612.
- [61] Xian, N.; Yin, J.; Ji, X.; Deng, G.-J.; Huang, H. *Org. Lett.* **2023**, 25, 1161.
- [62] Bergonzini, G.; Cassani, C.; Wallentin, C.-J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, 54, 14066.
- [63] Bergonzini, G.; Cassani, C.; Lorimer-Olsson, H.; Hörberg, J.; Wallentin, C.-J. *Chem.-Eur. J.* **2016**, 22, 3292.
- [64] Ji, W.; Tan, H.; Wang, M.; Li, P.; Wang, L. *Chem. Commun.* **2016**, 52, 1462.
- [65] Xu, S.-M.; Chen, J.-Q.; Liu, D.; Bao, Y.; Liang, Y.-M.; Xu, P.-F. *Org. Chem. Front.* **2017**, 4, 1331.
- [66] Fan, X.; Lei, T.; Chen, B.; Tung, C.-H.; Wu, L.-Z. *Org. Lett.* **2019**, 21, 4153.
- [67] Bao, L.; Wang, Z.-X.; Chen, X.-Y. *Org. Lett.* **2022**, 24, 8223.
- [68] Banerjee, A.; Sarkar, S.; Shah, J. A.; Frederiks, N. C.; Bazan-Bergamino, E. A.; Johnson, C. J.; Ngai, M.-Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, 61, e202113841.
- [69] Zeng, F.-L.; Xie, K.-C.; Liu, Y.-T.; Wang, H.; Yin, P.-C.; Qu, L.-B.; Chen, X.-L.; Yu, B. *Green Chem.* **2022**, 24, 1732.
- [70] Xu, P.; Xie, J.; Xue, Q.; Pan, C.; Cheng, Y.; Zhu, C. *Chem.-Eur. J.* **2013**, 19, 14039.
- [71] Tang, X.-J.; Thomason, C. S.; Dolbier, W. R. Jr. *Org. Lett.* **2014**, 16, 4594.
- [72] Lu, M.; Liu, Z.; Zhang, J.; Tian, Y.; Qin, H.; Huang, M.; Hu, S.; Cai, S. *Org. Biomol. Chem.* **2018**, 16, 6564.
- [73] Chen, L.; Ma, P.; Yang, B.; Zhao, X.; Huang, X.; Zhang, J. *Chem. Commun.* **2021**, 57, 1030.
- [74] Li, Y.; Liang, X.; Niu, K.; Gu, J.; Liu, F.; Xia, Q.; Wang, Q.; Zhang, W. *Org. Lett.* **2022**, 24, 5918.
- [75] Song, Y.; Zheng, B.; Yang, S.; Li, Y.; Liu, Q.; Pan, L. *Org. Lett.* **2023**, 25, 2372.
- [76] Ren, X.-J.; Liao, P.-W.; Sheng, H.; Wang, Z.-X.; Chen, X.-Y. *Org. Lett.* **2023**, 25, 6189.
- [77] Fu, W.; Zhu, M.; Zou, G.; Xu, C.; Wang, Z. *Asian J. Org. Chem.* **2014**, 3, 1273.
- [78] Sun, H.; Jiang, Y.; Yang, Y.-S.; Li, Y.-Y.; Li, L.; Wang, W.-X.; Feng, T.; Li, Z.-H.; Liu, J.-K. *Org. Biomol. Chem.* **2019**, 17, 6629.
- [79] Gui, Q.-W.; Teng, F.; Li, Z.-C.; Xiong, Z.-Y.; Jin, X.-F.; Lin, Y.-W.; Cao, Z.; He, W.-M. *Chin. Chem. Lett.* **2021**, 32, 1907.
- [80] Chen, K.; Berg, N.; Gschwind, R.; König, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 18444.
- [81] Ghosh, S.; Qu, Z.-W.; Pradhan, S.; Ghosh, A.; Grimme, S.; Chatterjee, I. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, 61, e202115272.
- [82] Matsuo, B.; Majhi, J.; Granados, A.; Sharique, M.; Martin, R. T.; Gutierrez, O.; Molander, G. A. *Chem. Sci.* **2023**, 14, 2379.
- [83] Xia, D.; Miao, T.; Li, P.; Wang, L. *Chem.-Asian J.* **2015**, 10, 1919.
- [84] Liu, N.-W.; Chen, Z.; Herbert, A.; Ren, H.; Manolikakes, G. *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 2018, 5725.
- [85] Zhang, M.; Ding, X.; Lu, A.; Kang, J.; Gao, Y.; Wang, Z.; Li, H.; Wang, Q. *Org. Chem. Front.* **2021**, 8, 961.
- [86] Ye, Z.-P.; Yang, J.-S.; Yang, S.-J.; Guo, M.; Yuan, C.-P.; Ye, Y.-Q.; Chen, H.-B.; Xiang, H.-Y.; Chen, K.; Yang, H. *Org. Lett.* **2023**, 25, 7062.
- [87] Fu, W.; Xu, F.; Fu, Y.; Zhu, M.; Yu, J.; Xu, C.; Zou, D. *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 12202.
- [88] Majhi, J.; Granados, A.; Matsuo, B.; Ciccone, V.; Dhungana, R. K.; Sharique, M.; Molander, G. A. *Chem. Sci.* **2023**, 14, 897.
- [89] Zhu, M.; Fu, W. *Heterocycl. Commun.* **2015**, 21, 387.
- [90] Qu, Z.; Tian, T.; Tan, Y.; Ji, X.; Deng, G.-J.; Huang, H. *Green Chem.* **2022**, 24, 7403.
- [91] Tan, Y.; Huang, H. *Chem. Commun.* **2023**, 59, 13462.

(Zhao, C.)