[Review]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201810044

www.whxb.pku.edu.cn

C—H Functionalization Strategies for the Construction of Thioethers

CHEN Shihao¹, WANG Ming¹, JIANG Xuefeng^{1,2,*}¹ Shanghai Key Laboratory of Green Chemistry and Chemical Process, School of Chemistry and Molecular Engineering, East China Normal University, Shanghai 200062, P. R. China.² State Key Laboratory of Organometallic Chemistry, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032, P. R. China.

Abstract: Thioesters, which are essential sulfur-containing organic molecules, are indispensable in natural products, pharmaceuticals, and organic light-emitting materials. Efficient synthesis of thioethers has received considerable attention due to the widespread applications of these compounds, and many fundamental approaches for C—S bond formation have been proposed. However, most of them construct C—S

bonds by employing organic halides/organic boronic acid. These methodologies generally suffer from a pre-functionalized starting material. Recently, selective C—H functionalization emerged as a powerful tool for the synthesis of C—N, C—O, C—C, and C—halogen bonds. Nevertheless, C—S bond formation via C—H functionalization has only recently been given more importance because organosulfur compounds are believed to inactivate catalysts. In contrast to traditional cross-coupling reactions, direct functionalization of C—H bonds for the synthesis of thioethers can shorten the reaction steps and minimize the amount of waste formed. In this review, which is divided into several parts, we describe C—H functionalization strategies for the construction of thioethers. In Part I, we introduce the importance and widespread applications of thioethers in daily life. For example, Lissoclibadin 6 is a polysulfur aromatic alkaloid that shows antimicrobial activity. Seroquel is an antipsychotic medicine. It is used to treat bipolar disorder and schizophrenia in adults, and children who are at least 10 years old. Tazarotene is approved for the treatment of psoriasis, acne, and sun-damaged skin. Furthermore, a comparison between conventional synthesis methods and C—H thiolation is discussed. In Part II, we introduce copper-catalyzed or copper-mediated C—H thiolation. Along with the direct functionalization of sp^2 and sp C—H for the synthesis of aryl sulfides, some significant and challenging thiolations of sp^3 C—H are included. In addition to copper, palladium is an excellent catalyst for C—H functionalization. In Part III, we elucidate palladium-catalyzed C—H thiolation and discuss many proposed mechanisms. Nickel, which is a first-flow, low-cost, and earth-abundant metal catalyst, has increasingly gained attention. In contrast to copper and palladium, despite its late start, several remarkable reports on nickel-catalyzed C—H thiolation were published by several groups. Rhodium plays a key role in selective C—H functionalization. Some published results proved the capacity of rhodium catalysts to promote C—S construction via C—H functionalization. In Part IV, we introduce rhodium-catalyzed C—H thiolation. In recent years, metal-free C—H functionalization has been quite attractive. In Part V, some C—S construction strategies via metal-free C—H functionalization are presented. In the last part, the conclusion discusses the limitations and possible development directions of these advances in the construction of thioethers.

Key Words: Thioethers; C—H functionalization; Transition metal; Transition metal-free catalysis; Sulfur-containing compounds

Received: October 22, 2018; Revised: November 26, 2018; Accepted: November 26, 2018; Published online: November 29, 2018.

*Corresponding author. Email: xfjiang@chem.ecnu.edu.cn.

The project was supported by the National Key Research and Development Program of China (2017YFD0200500), National Natural Science Foundation of China (21722202, 21672069, 21472050, 21502054), S&TCSM of Shanghai, China (18JC1415600), and National Program for Support of Top-notch Young Professionals, China.

国家重点研发计划(2017YFD0200500), 国家自然科学基金(21722202, 21672069, 21472050, 21502054), 上海市基础研究领域项目(18JC1415600), 中组部“万人计划”青年拔尖人才资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

C—H 官能化构建硫醚

陈世豪¹, 王明¹, 姜雪峰^{1,2,*}

¹ 华东师范大学化学与分子工程学院, 上海市绿色化学与化工过程绿色化重点实验室, 上海 200062

² 中国科学院上海有机化学研究所, 金属有机化学国家重点实验室, 上海 200032

摘要: 硫醚作为一类重要的含硫功能分子, 广泛存在于天然产物、药物及有机发光材料中。鉴于硫醚类化合物的重要性, 近年来化学家们发展了一系列高效构建硫醚的方法。与传统的有机卤化物/有机硼酸与硫醇交叉偶联的合成方法相比, C—H 官能化直接构建硫醚的策略因其步骤经济性、原子经济性备受合成化学家们关注, 并取得重要进展。本文根据不同过渡金属进行分类, 系统阐述了近年来过渡金属催化/参与C—H官能化或无过渡金属催化C—H官能化构建硫醚这一方向研究进展。

关键词: 硫醚; C—H官能化; 过渡金属; 无过渡金属催化; 含硫化合物

中图分类号: O643

1 引言

硫醚是一类具有多样的生理活性¹⁻⁴及独特物理化学性质^{5,6}的含硫化合物, 其作为一种重要的结构单元广泛存在于天然产物⁷⁻⁹、药物^{1-4,10}、有机功能材料^{5,11-13}中, 比如, Lissoclibadin 6^{14,15}是一种具有良好抗菌活性的多硫生物碱。Seroquel作为一种非典型抗精神病药物用于治疗精神分裂症和治疗双相情感障碍的躁狂发作¹⁶。Tazarotene是一种治疗银屑病、痤疮的安全高效药物¹⁷。此外, 研究表明硫醚类化合物还可作为动物交流的生物信息素¹⁸。

鉴于硫醚类化合物的重要应用及广阔的潜在应用前景, 化学家们发展了一系列构建硫醚的方法。传统构建硫醚方法可分为两种: 1) 硫醇或硫酚的S_N2亲核取代反应; 2) 过渡金属催化的硫醇与有机卤化物或有机硼酸的交叉偶联反应¹⁹⁻²³。尽管这些方法合成了一系列硫醚化合物, 但其通常伴有一些不可忽视的缺点^{24,25}, 比如步骤经济性、原子经济性较差; 有机卤化物/有机金属试剂需要预先制备等。这些缺点在一定程度上限制了这些反应的应用。

近年来, C—H官能化构建硫醚得到了巨大的发展。与传统合成方法相比, C—H官能化构建硫醚常具有以下特点²⁶: 1) 无需预先官能化制备有机

卤化物或有机金属试剂; 2) 具有更高的原子经济性; 3) 更短的合成步骤; 4) 更少的废弃物生成。本文将从不同过渡金属种类出发, 系统地阐述并总结了近年来在过渡金属催化/参与C—H官能化或无金属催化构建硫醚这一方向的研究近况, 并对该研究领域的局限性及发展前景进行展望。

2 C—H官能化构建硫醚

2.1 Cu催化/参与C—H官能化构建硫醚

Cu是一种良好的用于C—H官能反应中构筑C—S的过渡金属。2006年, 余金权课题组²⁷使用苯硫酚或二甲基二硫醚为硫源, 以空气为氧化剂, 首次实现了Cu参与的2-苯基吡啶的sp² C—H官能化构建硫醚(图1), 作者在机理探究过程中并未发现该反应具有动力学同位素效应, 说明该反应的反应机制可能与其他常伴有动力学同位素效应的Pd催化C—H官能化反应不同。作者认为该反应可能经历一个单电子转移历程, 并且从吡啶铜络合物到自由基阳离子中间体的生成为该反应决速步。

2010年, 卿凤翎课题组²⁸同样使用吡啶为导向基团, 以廉价易得的二甲基亚砜(DMSO)和二乙基亚砜为硫源成功实现Cu催化的2-苯基吡啶邻位C—H官能化, 构建了一系列甲基硫醚及乙基硫醚。

图1 2-苯基吡啶 C—H 官能化²⁷

Fig. 1 The C—H functionalizations of 2-phenylpyridine²⁷.

Adapted from ACS publisher.

姜雪峰, 2003年获西北大学学士学位, 2008年于中国科学院上海有机化学研究所获博士学位。现任华东师范大学教授、博导、教育部“青年长江学者”。研究方向为有机硫化学和方法学导向的天然产物全合成。

但需向底物中引入后期难以脱除的导向基团是这两份工作主要的局限。

2009年, Fukuzawa等人²⁹报道了Cu催化的苯并噻唑环的C-H官能化(图2)。作者以二芳基硫醚或芳基硫酚为硫源, Cs_2CO_3 作碱, 氧气氛围下首次实现了苯并噻唑环2位C-H的硫醚化。作者认为硫醇在体系中被氧化成二硫醚作为实际的硫醚化试剂参与反应。遗憾的是该反应仅适用于富电子底物, 且除了苯并噻唑之外, 噻唑、噻吩、苯并噻吩等杂环均不能兼容。

2010年, 成江等人³⁰报道了二硫醚与富电子芳烃通过Cu催化的C-H官能化的方式构建了一系列硫醚化合物(图3)。但该反应底物范围较窄, 仅局限于三甲氧基苯和二甲氧基苯。

2011年, 刘雪原等人³¹使用 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 为催化剂, CuO 为添加剂以C-H官能化的策略构建了一系列杂芳环硫醚化合物。同年, 刘小刚课题组³²发展的铜参与的C-H活化策略成功地以良好的收率合成了多样的杂芳环硫醚(图4)。该反应具有良好的普适性和官能团容忍性, 烷基硫醇和芳基硫酚以及苯并噻唑、咪唑、吡啶等杂芳环均可在标准条件下得到相应目标产物。与前人工作相比, 作者做了较为详尽的机理研究和密度泛函理论(DFT)计算, 表明硫醇铜络合物为该反应首先生成的活性中间体, 而不是通常认为的噻唑铜络合物, 而且氧气可能参与反应协助活性位点C-H断裂, 但是该反应需要加入化学计量的铜, 且反应温度较高。

2012年, Alves等人³³发展了Cu催化的吡咯类杂环C-H的官能化, 吡咯及其衍生物在CuI催化下与二硫醚或硫醇反应得到一系列硫醚化合物, 该反应只需3%–5%的催化剂负载量即可以中等到良好的收率得到目标化合物。

图2 苯并噻唑 C-H 官能化²⁹

Fig. 2 The C-H functionalizations of benzoxazole²⁹.

Adapted from ScienceDirect publisher.

图3 富电子芳烃 C-H 官能化³⁰

Fig. 3 The C-H functionalizations of electron-rich arene³⁰.

Adapted from ACS publisher.

图4 杂芳环 C-H 官能化³²

Fig. 4 The C-H functionalizations of aromatic heterocycles³².

Adapted from ACS publisher.

同年, 许兆青等人³⁴发展了一种Lewis酸催化, Cu参与的杂芳环的C-H官能化策略, 该方法以苯并噻唑、噻唑、苯并噻吩、苯并咪唑、咪唑、噻吩等杂环及其衍生物为底物, 使用硫醇或芳基硫酚实现杂芳环的C-H的硫醚化反应(图5)。当使用DMSO为溶剂时, 可以实现上述杂芳环的甲硫醚化。在标准条件下, 作者使用二硫醚为硫源, 并不能得到目标产物, 说明在该反应体系中, 硫醇并不是生成二硫醚再参与反应。作者认为Cu在反应中不仅作为氧化剂还可能参与形成反应中间体, 反应可能经历以下4个步骤: 1) 硫醇与 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 形成 RSCuOAc 物种; 2) Lewis酸促进及羧酸根协助的金

图5 杂芳环 C-H 硫醚化及甲硫基化³⁴Fig. 5 The C-H bond sulfenylation and methylthiolation of aromatic heterocycles³⁴.

Adapted from ACS publisher.

属化-脱氢化生成 $C_{Ar}CuSR$ 中间体；3) Cu^{II} 歧化成 Cu^I 和 Cu^{III} ；4)还原消除生成产物。此外，动力学同位素实验说明可能的决速步是还原消除或歧化反应而不是C-H的断裂。

2013年，Zeni等人³⁵实现了纳米CuO催化的噻唑的C-H官能化，该反应对于不同的二烷基二硫醚和二芳基二硫醚均有较好的适用性。值得一提的是，当使用二硒醚时也能以中等到良好的收率得到相应的杂芳环硒醚类产物。2015年，曹华等人^{24,36}同时报道了Cu催化的咪唑并[1,2-a]吡啶的C-H硫醚化反应，该反应选择性发生在底物的C3位。

三氟甲基芳基硫醚是药物、农药中的重要结构单元^{37,38}，由于 $-SCF_3$ 具有强的吸电性和亲脂性，向分子中引入 $-SCF_3$ 可显著改变其生理性能和理化性质³⁹，鉴于 $-SCF_3$ 的重要意义，化学家们发展了一些 $-SCF_3$ 试剂⁴⁰⁻⁵³，其中许多已被应用于C-H官能化构建三氟甲硫醚中。2012年，Daugulis等人⁵⁴在分子中引入导向基团，成功实现了 $Cu(OAc)_2$ 促进的 sp^2 C-H的硫醚化反应(图6)。作者使用 CF_3SSCF_3 为硫源，DMSO为溶剂，在催化量或当量 $Cu(OAc)_2$ 的促进下，无论是富电子还是缺

图6 Cu 促进的硫醚化⁵⁴Fig. 6 $Cu(II)$ -promoted sulfenylation⁵⁴.

Adapted from ACS publisher.

电子芳环，均可以同时向分子内引入两个 $-SCF_3$ 基团。作者还考察了二芳基硫醚和二烷基硫醚以及不同导向基团在该策略下的适用性，发现在标准条件下均能得到目标产物。

2014年刘雪原等⁵⁵同样向底物中引入8-氨基喹啉作为导向基团，实现了Cu催化的 sp^2 C-H官能化反应构建硫醚，该反应对于1°、2°和3°硫醇均能发生反应。但是该反应存在一些局限性：需加入过量的 Ag_2CO_3 为添加剂，并且需将配体用量提升至40% (摩尔分数)才能以较好收率得到目标产物。且以上两份工作的反应机理尚不明确。

2014年，Shibahara等人⁵⁶使用更加廉价易得的 S_8 为硫源，以CuTc为催化剂活化咪唑并[1,5-a]吡啶的C-H构建了一系列二芳基硫醚(图7)。除了咪唑并[1,5-a]吡啶外，其他富电子芳环如N-甲基吡啶、N,N-二烷基苯胺也可以发生反应。作者还将该硫醚化反应应用于寡聚硫化物的合成。

2014年，卿凤翎课题组⁵⁷报道了一例Cu催化的无导向基团的苄位C-H的三氟甲硫基化反应，首次实现了过渡金属催化的 sp^3 C-H直接三氟甲硫基化反应(图8)。在反应中，作者使用 $tBuOOBz(3-CF_3)$ 为氧化剂， $AgSCF_3$ 与KCl作为添加剂现场生成 CF_3S^- ，在标准条件下，一系列甲苯衍生物可以以中等到良好的收率得到相应的苄基三氟甲硫醚，所得产物还可直接被氧化成三氟甲磺基衍生

图7 S_8 为硫源的C-H硫醚化³⁴Fig. 7 The C-H bond sulfenylation using S_8 ³⁴.

Adapted from Wiley publisher.

图8 Cu催化C(sp³)-H活化/三氟甲基化反应⁵⁷Fig. 8 Cu(II)-catalyzed trifluoromethylthiolation via C(sp³)-H activation⁵⁷.

Adapted from ACS publisher.

物。作者对此C-H硫醚化反应提出了可能的反应机理。

以上主要集中介绍C(sp²)-H和C(sp³)官能化构建硫醚, 对于C(sp)-H的硫醚化反应也有报道。2013年, 杨勇课题组⁵⁸报道了Cu(I)催化的端炔的C-H官能化构建硫醚(图9)。该反应以氧气为氧化剂, 硫醇或硫酚为硫源, 在温和条件下能以高收率合成多种炔基芳基(烷基)硫醚, 但是该反应需用到恶臭的硫酚或硫醇。

2.2 Pd催化C-H官能化构建硫醚

在过去的20年里, Pd催化的C-H官能化迅猛发展⁵⁹⁻⁶¹, 合成化学家们也发展了一些C-H官能化构建硫醚的策略。

2014年, Nishihara等人⁶²发展了一种邻位导向C-H活化构建芳基硫醚的策略(图10)。该反应使

图9 Cu(I)催化C(sp)-H硫醚化反应⁵⁸Fig. 9 Cu(I)-catalyzed sulfenylation of C(sp)-H bond⁵⁸.

Adapted from RSC publisher.

用PdCl₂(NCPH)₂为催化剂, P(2,4,6-Me₃C₆H₂)₃为配体, CuCl₂作为共催化剂, 使用二硫醚或硫醇为硫源, 合成了一系列芳基硫醚。作者认为该反应中硫醇在DMSO和铜盐的作用下转化为二硫醚作为反应真正的硫醚化试剂, 底物的选择及不同导向基团的引入对邻位C-H的单硫醚化或双硫醚化反应具有重要影响, 机理研究表明该反应可能经历Pd^{II}/Pd^{IV}的反应历程。

同年, Nishihara等人⁶³使用同样的C-H官能化策略, 以吡啶酰胺为导向基团合成了一系列1-萘胺的8位硫醚化产物, 作者认为该反应可能经历一个五元环钯中间体。2015年, 张兴国等人⁶⁴发展了一种2-芳基吡啶的C-H硫醚化反应, 该反应使用N-芳基烷基苯甲酰胺为硫源, 在无需外加氧化剂条件下, 通过调节硫源的当量可以调控单硫醚化和双硫醚化产物的生成。

2014年, 沈其龙课题组⁶⁵报道了Pd催化的邻位导向的C-H硫三氟甲基化反应, 当向底物中引入吡啶等导向基团时, 使用N-三氟甲基丁二酰亚胺为硫源, 可以以中等到良好的收率、单一选择性得到邻位单三氟甲基化产物。对于不同电性、带有不同取代基的底物, 该策略表现出良好的普适性。机理研究表明, 该反应可能经历Pd(III)或Pd(IV)中间体, 且芳基的C-H活化可能不是该反

图 10 Pd 催化 2-苯基吡啶硫醚化反应⁶²Fig. 10 Pd-catalyzed sulfenylation of 2-phenylpyridine⁶².

Adapted from Wiley publisher.

应决速步。同年，黄湧等人⁶⁶同样报道了Pd催化2-芳基吡啶的C-H活化构建芳基三氟甲基硫醚的反应。作者采用Selectedfluor为氧化剂，采用配体交换的策略发展了一种新的引入三氟甲基硫基的方法，作者认为该反应可能也经历Pd(II)/Pd(IV)的催化循环。

2015年，Besset等人⁶⁷实现了非活化 sp^3 C-H的官能化(图11)。作者使用8-氨基喹啉为导向基团，PivOH为添加剂，在亲电硫三氟甲基存在下，高选择性的在酰胺 β 位的 sp^3 C-H实现了三氟甲基硫基化反应。

化学家们通过向底物中引入导向基团，在Pd催化条件下实现了特定位点的C-H官能化形成硫醚键，但是导向基团的引入势必会降低反应的原子经济性和步骤经济性，且部分导向基团难以引入和脱除，大大影响了底物的普适性。

近年来，对于无导向基团的Pd催化C-H官能化构建硫醚化的反应化学家们也发展了一些方法。2011年，Beller等人⁶⁸使用TsCN为硫源，实现了一系列富电子芳环的硫醚化反应，但是该反应在底物适用性上具有较大的局限。同年，Anbarasan等人⁶⁹实现了Pd催化的非活化富电子芳烃的C-H官能化，作者以N-芳基硫基丁二酰亚胺为底物，构建了一系列非对称二芳基硫醚。

2015年，Glorius等人⁷⁰发展了一种富电子杂芳环C-H硫醚化反应(图12)，作者使用二芳基二硫醚为硫源，以商业可得的Pd/Al₂O₃为催化剂，在当量CuCl₂的作用下，合成了一系列非对称二芳基硫醚，作者还将该方法应用于材料分子BTBT的合成中。控制实验和机理研究表明，Pd和铜盐对该反应均有重要作用，且C-H的断裂可能不是该反应的决速步，作者认为该反应决速步可能是反应中

图 11 Pd 催化 C(sp^3)-H 硫三氟甲基化反应⁶⁷Fig. 11 Pd-catalyzed trifluoromethylthiolation of C(sp^3)-H bonds⁶⁷.

Adapted from ACS publisher.

图 12 Pd 催化杂芳环硫醚化反应⁷⁰Fig. 12 Pd-catalyzed sulfenylation of heteroarenes⁷⁰.

Adapted from Wiley publisher.

生成的高亲电物种或者是活性催化物种对S-S的氧化加成。

2016年，Loh等人⁷¹以烷基硫醇或芳基硫醇为底物，成功实现了烯胺的 β 位C-H硫醚化反应。在该反应中，双膦配体dppf的加入对防止催化剂毒化有着重要作用，醋酸铜和氧气在体系中起到共氧化剂的作用，该策略可以合成一系列的重要的 β 氨基硫醚。

2.3 Ni催化C-H官能化构建硫醚

镍是一种廉价、储量丰富、低毒性的过渡金属，近年来镍催化的C-H官能化受到越来越多的化学家关注⁷²。2015年，史炳峰课题组⁷³报道了邻

位导向的C—H活化构建二芳基硫醚(图13)。作者使用二芳基二硫醚为硫源, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为催化剂, BINOL为配体以中等到良好的收率得到目标产物。在同一时间, 陆红健⁷⁴、张玉红^{75,76}等人采用同样的策略、使用类似的底物独立发表了镍催化的 sp^2 C—H的硫醚化反应。同年, 张玉红课题组⁷⁷报道了Ni催化的 sp^3 C—H官能化反应, 作者使用8-氨基喹啉为导向基团, 用二芳基二硫醚为硫源, 在 $\text{Ni}(\text{OTf})_2$ 或 $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ 的催化下成功活化羧酸衍生物 β 位C—H, 构建一系列芳基烷基硫醚(图14)。几乎同时, 邱仁华等人^{78,79}以同样使用8-氨基喹啉为导向基, 以相似的策略也实现了 sp^3 C—H的硫醚化。

2.4 Rh催化C—H官能化构建硫醚

铑催化的C—H官能化构建C—S也是构建硫醚的手段之一⁸⁰。2014年, 李援朝等人⁸¹报道了Rh催化的 $\text{C}(sp^2)$ —H的硫醚化反应, 对于不同的二烷基硫醚或二芳基硫醚均可以以良好的收率得到目标产物, 值得一提的是, 通过对反应条件的微调可以实现产物生成单硫醚化产物或双硫醚化产物。

2015年, 李兴伟等人⁸²在吡啶N上引入导向基团, 在Rh催化下成功实现了吡啶2位C—H硫三氟甲基化反应。作者做了一系列控制实验对反应机

图 14 Ni 催化 sp^3 C—H 杂芳环硫醚化反应⁷⁷

Fig. 14 Ni-catalyzed sulfenylation of heteroarenes of $\text{C}(sp^3)$ —H bond⁷⁷.

Adapted from ACS publisher.

图 13 Ni 催化杂芳环硫醚化反应⁷³

Fig. 13 Ni-catalyzed sulfenylation of heteroarenes⁷³.

Adapted from ASC publisher.

理进行探究发现富电子的吡啶更容易发生反应, 同时C—H活化是一个可逆过程且有可能是该反应的决速步。2016, 王佰全等人⁸³在二氢吡啶N上引入导向基团可以实现C7位C—H活化构建了一系列二芳基硫醚。2017年, Samanta等人⁸⁴在吡啶C3位引入导向基团, 可以实现Rh催化的 $\text{C4}(sp^2)$ 和 $\text{C2}(sp^3)$ 的C—H官能化(图15), 在温和的反应条件下, 可以根据底物的不同合成二芳基硫醚或烷基-芳基硫醚。

除了铜、钯、镍、铑等金属, 化学家们还发展了一些其他过渡金属催化的C—H官能化构建硫醚^{85–87}。但是与上述介绍的几种过渡金属催化相比, 其报道较少, 且催化模式和反应类型大体相同, 在此不做展开介绍。

2.5 无金属催化的C—H官能化构建硫醚

近年来, 无金属催化策略受到人们的广泛关注, 化学家们使用硫醇或硫醚^{88–95}、二硫醚^{96–105}、芳基磺酰氯^{106–109}、芳基磺酰肼^{110–113}、亚磺酸盐^{114–121}等^{122–129}硫源在无金属催化的构建硫醚这一方向已取得一些重要成果。其中不乏具有代表性的无金属催化的C—H官能化构建硫醚工作。

2015年, Penddinti等人⁹¹使用碘作为催化剂、

图 15 Rh 催化 $C(sp^2)$ -H 或 $C(sp^3)$ -H 官能化反应⁸⁴Fig. 15 Rh-catalyzed $C(sp^2)$ -H or $C(sp^3)$ -H functionalizations⁸⁴.

Adapted from ASC publisher.

无溶剂条件下的实现了富电子 sp^2 C-H构建了一系列二芳基硫醚和烯基芳基硫醚(图16), 该反应无需过渡金属催化, 即可以高产率的得到相应的目标产物, 且该反应可以放大至克级规模且产率没有明显降低, 具有潜在的应用前景。作者提出了可能的反应机理, 但是该反应只适用于富电子 sp^2 C-H的硫醚化反应。

2018年, 刘云云等人⁹⁴以 KIO_3 为催化剂使用芳基硫醇为硫源合成了一系列吡啶3位取代的二芳基硫醚(图17)。当用吡啶3位有取代基时, 可以得到2位取代的硫醚化产物。一系列控制实验表明二芳基硫醚可能不是反应活性中间体, 作者在此基础上提出了可能的反应机理: 首先, 异构化的吡啶与 KIO_3 结合生成中间体5, 其互变异构的得到中间体6并释放KOH得到中间体7。随后, 硫酚与中间体7中碘氧双键加成成中间体8, 其还原消除生成产物并释放 HIO_3 , HIO_3 在KOH和 O_2 作用下再生催化剂。

除了硫醇, 二硫醚也是一种常见的用于无金属催化的硫源。在2011年, 向建南等人⁹⁶首次实现了分子筛促进的氮原子邻位的 sp^3 C-H官能化反应(图18), 该反应无需过渡金属催化即可构建一系

图 16 I_2 催化 $C(sp^2)$ -H 硫醚化反应⁹¹Fig. 16 I_2 -catalyzed sulfenylation of $C(sp^2)$ -H bond⁹¹.

Adapted from RSC publisher.

列含N、S双杂原子的硫醚化产物。该反应对于不同的硫醚均能以良好到优秀的收率得到目标化合物, 且对于N邻位的 $-CH_2-$ 与 $-CH_3-$ 相比具有更高的反应活性。值得一提的是, 当使用邻氨基芳基二硫醚时, 该反应可以进一步环合生成相应苯并噻唑产物。但是该反应需以反应底物作为溶剂, 限制了其进一步应用。2013年, 向建南等人¹⁰⁰以类似的策略实现了醚类化合物氧邻位 sp^3 C-H的硫醚化反应。

使用二硫醚为硫源除了用于杂原子邻位 sp^3 C-H的硫醚化反应, 对于富电子杂芳环的C-H硫醚化反应已有许多报道^{97-99,101-104}。2012年, 陈久喜等人⁹⁸使用二芳基二硫醚为硫源, 成功实现了N-溴代琥珀酰亚胺(NBS)参与的吡啶3位C-H官能化合成了一系列二芳基硫醚(图19), 该反应具有良好的底物适用性, 吡啶上无论是连有吸电子还是供电子基团均能以良好的收率得到目标产物。值得一提的是, 当提高NBS的用量并升高温度, 可以在吡啶的2位进一步溴化从而同时构建C-S和

图 17 KIO_3 催化 $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}$ 硫醚化反应⁹⁴Fig. 17 KIO_3 -catalyzed sulfenylation of $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}$ bond⁹⁴.

Adapted from Wiley publisher.

图 18 无金属催化 $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ 硫醚化反应Fig. 18 Sulfenylation of $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ under metal-free conditions.Adapted from ASC publisher⁹⁶.

C-Br 。机理研究表明, 芳基次磺酰溴可能是反应的中间体, 在此基础上, 作者提出了可能的反应机理。

图 19 无金属催化硫醚化和溴化反应⁹⁸Fig. 19 Metal-free sulfenylation and bromosulfenylation⁹⁸.

Adapted from Wiley publisher.

廉价易得的磺酰氯被广泛用作保护基、离去基团及磺化试剂。2011年, 游劲松等人¹⁰⁶将其作为硫源首次应用于无金属催化的构建硫醚的反应中(图20), 该反应使用甲苯为溶剂, 在三苯基膦存在条件下成功实现了富电子芳环或杂芳环 C-H 的

图 20 以芳基磺酰氯为硫源的硫醚化反应¹⁰⁶Fig. 20 Sulfenylation using arylsulfonyl chlorides¹⁰⁶.

Adapted from ASC publisher.

官能化。该策略具有较好的底物普适性,对于吸电子和富电子的芳基磺酰氯均能以良好的收率得到目标产物。作者认为该反应可能经历以下历程:首先芳基磺酰氯在三苯基膦的还原下生成活性中间体芳基次磺酰氯,随后芳基次磺酰氯与富电子芳环反应并脱去氯化氢得到目标产物。

除了芳基磺酰氯之外,2016年,易文斌等人¹⁰⁹使用含氟磺酰氯为硫源,在亚磷酸二乙酯的作用下,成功合成了一系列含氟烷基硫醚化合物。该反应具有良好的底物适用性,对于富电子芳环能以良好到优秀的收率和优异的选择性得到目标产物,且对于不同的含氟烷基磺酰氯(比如 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{Cl}$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{Cl}$ 、 $\text{CF}_2\text{HSO}_2\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_2\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$)均能较好地适用于该体系,具有潜在的应用前景。作者认为该反应机理可能与前面所述机理类似形成次磺酰氯中间体。

磺酰肼也可以作为硫源应用于无金属催化的C—H官能化中,2013年,田仕凯等人¹¹⁰使用磺酰肼为硫源, I_2 为催化剂成功实现了吲哚3位C—H的磺酰化反应,当吲哚的3位被取代时,该磺酰化反应可成功发生在吲哚的2位(图21)。研究表明催化量的 I_2 的加入可以极大加速磺酰肼的分解,使其作为一种高效的磺酰化反应的试剂成为可能,其反应机理可能为碘催化下生成次磺酰碘与富电子吲哚高区域选择性的发生傅克反应得到目标产物。

在无金属催化的C—H官能化构建硫醚这一方向,亚硫酸盐相较于磺酰肼报道更多。其反应机制可能为亚硫酸盐在碘单质和还原剂作用下,或者在碘盐的作用下生成次磺酰碘与富电子芳环发生

图 21 I_2 催化的吲哚的磺酰化反应¹¹⁰

Fig. 21 I_2 -catalyzed sulfenylation of indoles¹¹⁰.

Adapted from Wiley publisher.

傅克反应^{115-117,121},但是其报道底物与以上反应类似主要集中在吲哚等富电子杂芳环。在2016年,易文斌课题组¹¹⁹以芳基亚硫酸钠为硫源,在 I_2 和 PPh_3 的作用下实现了芳胺、酚、酮的C—H官能化反应(图22),该反应体系对于未保护的芳胺、酚羟基的敏感基团能很好兼容,且反应具有很好的区域选择性。值得一提的是当芳胺上连有吸电子基团以及在复杂体系中该反应仍能以令人满意的产率发生。2018年,易文斌课题组¹²⁴同样使用无臭的芳基亚硫酸钠为硫源,在水相/ PPh_3 体系中合成一系列炔硫醚,作者提出了可能的反应机理认为芳基亚硫酸钠在体系中生成活性中间体硫碘化合物,其与芳基炔烃发生加成随后在强碱作用下脱除一分子碘化氢即可得到目标产物。

除了上述介绍的几种硫源之外,亚硫酸^{125,129}、Bunte盐¹²⁶、亚硫酸酯^{127,130}也可被用于无金属催化的C—H磺酰化反应,但是其底物仍集中在富电子

图 22 I_2 参与磺酰化反应¹¹⁹

Fig. 22 I_2 -mediated sulfenylation¹¹⁹.

Adapted from Wiley publisher.

Directing groups:

图 23 本文主要导向基团的种类

Fig. 23 Species in directing groups.

的杂芳环或者需要反应底物为溶剂, 在此不做展开介绍。

3 结论

本文阐述了近年来过渡金属催化/参与或无过渡金属催化的C—H官能化构建硫醚这一方向的研究进展。在部分过渡金属催化的C—H硫醚化反应中, 导向基团的引入对于C—H官能化有着重要的作用, 本文介绍的导向基团主要为8-氨基喹啉、吡啶等含氮导向基团(图23), 向体系中引入导向基可以实现特定位置C—H的官能化反应, 提高其化学选择性的同时带来了导向基团脱除困难、原子经济性降低的问题。对于无导向基体系, 其C—H硫醚化反应主要发生在富电子杂芳环的活性位点、富电子芳环中苯环C—H、苄位等高活性位点, 底物局限性较大。

因此, 尽管化学家们发展了一系列构建硫醚的策略, 但是对于C—H官能化构建硫醚这一方兴未艾的领域, 仍然存在许多亟待解决的问题。比如, 1)在官能化构建硫醚这一方向, sp^3 C—H比 sp^2 C—H更难活化且相应报道较少; 2)为了活化特定位置的C—H常需向底物中引入导向基团, 且其导向基团大多活化邻位C—H。因此, 发展更多新的配体和新的催化模式实现间位、对位的C—H硫醚化是一个重要的发展方向。而且需要发展更多以底物中已有的羧基、酯基、氨基、羟基等为导向基团而无需特地引入其他导向基团, 或者发展更多无导向基团的C—H官能化反应构建硫醚; 3)目前仍未见以C—H官能化构建不对称C—S的报道, 因此需发展更多手性配体以及新的催化模式构建手性硫醚; 4)目前, C—H官能化构建硫醚这一方向机理尚不明确, 因此, 更多的机理探究用以探明反应机理并在此基础上设计出新的催化体系和反应模式尤为重要。

References

- (1) Ilardi, E. A.; Vitaku, E.; Njardarson, J. T. *J. Med. Chem.* **2014**, *57*, 2832. doi: 10.1021/jm401375q
- (2) Smith, B. R.; Eastman, C. M.; Njardarson, J. T. *J. Med. Chem.* **2014**, *57*, 9764. doi: 10.1021/jm501105n
- (3) Feng, M.; Tang, B.; Liang, S.; Jiang, X. *Curr. Top. Med. Chem.* **2016**, *16*, 1200. doi: 10.2174/1568026615666150915111741
- (4) Xiong, H. -Y.; Pannecoucke, X.; Besset, T. *Chem. -Eur. J.* **2016**, *22*, 16734. doi: 10.1002/chem.201603438
- (5) Mishra, A.; Ma, C. Q.; Bäuerle, P. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1141. doi: 10.1021/cr8004229
- (6) Wang, M.; Fan, Q.; Jiang, X. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 5756. doi: 10.1021/acs.orglett.6b03078
- (7) Borthwick, A. D. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3641. doi: 10.1021/cr200398y
- (8) Nicolaou, K. C.; Hale, C. R. H.; Nilewski, C.; Ioannidou, H. A. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5185. doi: 10.1039/C2CS35116A
- (9) Davison, E. K.; Sperry, J. *J. Nat. Prod.* **2017**, *80*, 3060. doi: 10.1021/acs.jnatprod.7b00575
- (10) Liu, H.; Jiang, X. *Chem. Asian J.* **2013**, *8*, 2546. doi: 10.1002/asia.201300636
- (11) Nair, D. P.; Podgorski, M.; Shunsuke, C.; Gong, T.; Xi, W. X.; Fenoli, C. R.; Bowman, C. N. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 724. doi: 10.1021/cm402180t
- (12) Büchstümmer, H.; Weissenstein, A.; Bilalas, D.; Würthner, F. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 2426. doi: 10.1021/jo2003117
- (13) Takimiya, K.; Osaka, I.; Mori, T.; Nakano, M. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1493. doi: 10.1021/ar400282g
- (14) Nakazawa, T.; Xu, J.; Nishikawa, T.; Oda, T.; Fujita, A.; Ukai, K.; Mangindaan, R. E. P.; Rotinsulu, H.; Kobayashi, H.; Namikoshi, M. *J. Nat. Prod.* **2007**, *70*, 439. doi: 10.1021/np060593c
- (15) Oda, T.; Fujiwara, T.; Liu, H.; Ukai, K.; Mangindaan, R. E. P.; Mochizuki, M.; Namikoshi, M. *Marine Drugs* **2006**, *4*, 15. doi: 10.3390/md401015
- (16) Thase, M. E.; Macfadden, W.; Weisler, R. H.; Chang, W.; Paulsson, B.; Khan, A.; Calabrese, J. R. *J. Clin. Psychopharmacol.* **2006**, *26*, 600. doi: 10.1097/01.jcp.0000248603.76231.b7
- (17) Chen, S.; Wang, M.; Jiang, X. *Chin. J. Chem.* **2018**, *36*, 921. doi: 10.1002/cjoc.201800242
- (18) Lin, D. Y.; Zhang, S. -Z.; Block, E.; Katz, L. C. *Nature* **2005**, *434*, 470. doi: 10.1038/nature03414
- (19) Kondo, T.; Mitsudo, T. -A. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3205. doi: 10.1021/cr9902749
- (20) Beletskaya, I. P.; Anikov, V. P. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1596. doi: 10.1021/cr100347k
- (21) Alvaro, E.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7858. doi: 10.1021/ja901793w
- (22) Fernandez-Rodriguez, M. A.; Shen, Q.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2180. doi: 10.1021/ja0580340
- (23) Ma, D.; Geng, Q.; Zhang, H.; Jiang, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1291. doi: 10.1002/anie.200905646

- (24) Cao, H.; Chen, L.; Liu, J.; Cai, H.; Deng, H.; Chen, G.; Yan, C.; Chen, Y. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 22356. doi: 10.1039/C5RA01342A
- (25) Ferraccioli, R. *Cur. Org. Synth.* **2012**, *9*, 96. doi: 10.2174/157017912798889224
- (26) Liao, Y.; Peng, Y.; Qi, H.; Deng, G. -J.; Gong, H.; Li, C. -J. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 1031. doi: 10.1039/C4CC08370A
- (27) Chen, X.; Hao, X. -S.; Goodhue, C. E.; Yu, J. -Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6790. doi: 10.1021/ja061715q
- (28) Chu, L.; Yue, X.; Qing, F. -L. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1644. doi: 10.1021/ol100449c
- (29) Fukuzawa, S. -I.; Shimizu, E.; Atsumi, Y.; Haga, M.; Ogata, K. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 2374. doi: 10.1016/j.tetlet.2009.02.214
- (30) Zhang, S.; Qian, P.; Zhang, M.; Hu, M.; Cheng, J. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 6732. doi: 10.1021/jo1014849
- (31) Zhou, A. -X.; Liu, X. -Y.; Yang, K.; Zhao, S. -C.; Liang, Y. -M. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 5456. doi: 10.1039/C1OB05395G
- (32) Ranjit, S.; Lee, R.; Heryadi, D.; Shen, C.; Wu, J.; Zhang, P.; Huang, K. -W.; Liu, X. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 8999. doi: 10.1021/jo2017444
- (33) Alves, D.; Lara, R. G.; Contreira, M. E.; Radatz, C. S.; Duarte, L. F. B.; Perin, G. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 3364. doi: 10.1016/j.tetlet.2012.04.094
- (34) Dai, C.; Xu, Z.; Huang, F.; Yu, Z.; Gao, Y. -F. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 4414. doi: 10.1021/jo202624s
- (35) Rosario, A. R.; Casola, K. K.; Oliveira, C. E. S.; Zeni, G. *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 2960. doi: 10.1002/adsc.201300497
- (36) Zheng, Z.; Qi, D.; Shi, L. *Catal. Commun.* **2015**, *66*, 83. doi: 10.1016/j.catcom.2015.03.023
- (37) Leroux, F.; Jeschke, P.; Schlosser, M. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 827. doi: 10.1021/cr040075b
- (38) Boiko, V. N. *Beilstein J. Org. Chem.* **2010**, *6*, 880. doi: 10.3762/bjoc.6.88
- (39) Jeschke, P. *Pest Manag. Sci.* **2010**, *66*, 10. doi: 10.1002/ps.1829
- (40) Yang, Y. -D.; Azuma, A.; Tokunaga, E.; Yamasaki, M.; Shiro, M.; Shibata, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8782. doi: 10.1021/ja402455f
- (41) Shao, X.; Wang, X.; Yang, T.; Lu, L.; Shen, Q. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3457. doi: 10.1002/anie.201209817
- (42) Li, Y.; Ye, Z.; Bellman, T. M.; Chi, T.; Dai, M. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 2186. doi: 10.1021/acs.orglett.5b00782
- (43) Hu, F.; Shao, X.; Zhu, D.; Lu, L.; Shen, Q. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6105. doi: 10.1002/anie.201402573
- (44) Bootwicha, T.; Liu, X.; Pluta, R.; Atodiresei, I.; Rueping, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12856. doi: 10.1002/anie.201304957
- (45) Baert, F.; Colomb, J.; Billard, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10382. doi: 10.1002/anie.201205156
- (46) Kang, K.; Xu, C.; Shen, Q. *Org. Chem. Front.* **2014**, *1*, 294. doi: 10.1039/C3QO00068K
- (47) Liu, J.; Chu, L.; Qing, F. -L. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 894. doi: 10.1021/ol400032g
- (48) Wang, Q.; Qi, Z.; Xie, F.; Li, X. *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 355. doi: 10.1002/adsc.201400717
- (49) Yin, G.; Kalvet, I.; Schoenebeck, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6809. doi: 10.1002/anie.201501617
- (50) Zhang, C. -P.; Vicic, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 183. doi: 10.1021/ja210364r
- (51) Zhu, X. -L.; Xu, J. -H.; Cheng, D. -J.; Zhao, L. -J.; Liu, X. -Y.; Tan, B. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 2192. doi: 10.1021/ol5006888
- (52) Zhu, L.; Wang, G.; Gou, Q.; Xu, Z.; Zhang, D.; Wang, R. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 5390. doi: 10.1021/ol502624z
- (53) Ye, K. -Y.; Zhang, X.; Dai, L. -X.; You, S. -L. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 12106. doi: 10.1021/jo5019393
- (54) Tran, L. D.; Popov, I.; Daugulis, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18237. doi: 10.1021/ja3092278
- (55) Yan, X. -B.; Gao, P.; Yang, H. -B.; Li, Y. -X.; Liu, X. -Y.; Liang, Y. -M. *Tetrahedron* **2014**, *70*, 8730. doi: 10.1016/j.tet.2014.09.042
- (56) Shibahara, F.; Kanai, T.; Yamaguchi, E.; Kamei, A.; Yamauchi, T.; Murai, T. *Chem. Asian J.* **2014**, *9*, 237. doi: 10.1002/asia.201300882
- (57) Chen, C.; Xu, X. -H.; Yang, B.; Qing, F. -L. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 3372. doi: 10.1021/ol501400u
- (58) Yang, Y.; Dong, W.; Gou, Y.; Rioux, R. M. *Green Chem.* **2013**, *15*, 3170. doi: 10.1039/C3GC41330F
- (59) Lyons, T. W.; Sanford, M. S. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1147. doi: 10.1021/cr900184e
- (60) Daugulis, O.; Do, H. -Q.; Shabashov, D. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1074. doi: 10.1021/ar9000058
- (61) He, J.; Wasa, M.; Chan, K. S. L.; Shao, Q.; Yu, J. -Q. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 8754. doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00622
- (62) Iwasaki, M.; Iyanaga, M.; Tsuchiya, Y.; Nishimura, Y.; Li, W.; Li, Z.; Nishihara, Y. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 2459. doi: 10.1002/chem.201304717
- (63) Iwasaki, M.; Kaneshika, W.; Tsuchiya, Y.; Nakajima, K.; Nishihara, Y. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 11330. doi: 10.1021/jo502274t
- (64) Zhang, X. -S.; Li, G.; Zhang, X. -G.; Zhang, X. -H. *Tetrahedron* **2015**, *71*, 5458. doi: 10.1016/j.tet.2015.06.077
- (65) Xu, C.; Shen, Q. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 2046. doi: 10.1021/ol5006533
- (66) Yin, W.; Wang, Z.; Huang, Y. *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 2998. doi: 10.1002/adsc.201400362
- (67) Xiong, H. -Y.; Besset, T.; Cahard, D.; Pannecoucke, X. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 4204. doi: 10.1021/acs.joc.5b00505
- (68) Anbarasan, P.; Neumann, H.; Beller, M. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3233. doi: 10.1039/C0CC04405A

- (69) Saravanan, P.; Anbarasan, P. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 848. doi: 10.1021/ol4036209
- (70) Vázquez-Céspedes, S.; Ferry, A.; Candish, L.; Glorius, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5772. doi: 10.1002/anie.201411997
- (71) Jiang, Y.; Liang, G.; Zhang, C.; Lohn, T. -P. *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 3326. doi: 10.1002/ejoc.201600588
- (72) Nakao, Y. *Chem. Rec.* **2011**, *11*, 242. doi: 10.1002/tcr.201100023
- (73) Yan, S. -Y.; Liu, Y. -J.; Liu, B.; Liu, Y. -H.; Shi, B. -F. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 4069. doi: 10.1039/C4CC10446C
- (74) Yang, K.; Wang, Y.; Chen, X.; Kadi, A. A.; Fun, H. -K.; Sun, H.; Zhang, Y.; Lu, H. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 3582. doi: 10.1039/C4CC10431E
- (75) Lin, C.; Li, D.; Wang, B.; Yao, J.; Zhang, Y. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 1328. doi: 10.1021/acs.orglett.5b00337
- (76) Reddy, V. P.; Qiu, R.; Iwasaki, T.; Kambe, N. *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 6803. doi: 10.1039/C5OB00149H
- (77) Lin, C.; Yu, W.; Yao, J.; Wang, B.; Liu, Z.; Zhang, Y. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 1340. doi: 10.1021/acs.orglett.5b00471
- (78) Wang, X.; Qiu, R.; Yan, C.; Reddy, V. P.; Zhu, L.; Xu, X.; Yin, S. -F. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 1970. doi: 10.1021/acs.orglett.5b00706
- (79) Ye, X.; Petersen, J. L.; Shi, X. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 7863. doi: 10.1039/C5CC01970B
- (80) Shen, C.; Zhang, P.; Sun, Q.; Bai, S.; Hor, T. S. A.; Liu, X. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 291. doi: 10.1039/C4CS00239C
- (81) Yang, Y.; Hou, W.; Qin, L.; Du, J.; Feng, H.; Zhou, B.; Li, Y. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 416. doi: 10.1002/chem.201303730
- (82) Wang, Q.; Xie, F.; Li, X. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 8361. doi: 10.1021/acs.joc.5b00940
- (83) Xie, W.; Li, B.; Wang, B. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 396. doi: 10.1021/acs.joc.5b01943
- (84) Maity, S. Karmakar, U.; Samanta, R. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 12197. doi: 10.1039/C7CC07086A
- (85) Gensch, T.; Klauk, F. J. R.; Glorius, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11287. doi: 10.1002/anie.201605193
- (86) Mandal, A.; Dana, S.; Sahoo, H.; Grandhi, G. S.; Baidya, M. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 2430. doi: 10.1021/acs.orglett.7b00996
- (87) Zhang, M.; Zhang, S.; Pan, C.; Chen, F. *Synth. Commun.* **2012**, *42*, 2844. doi: 10.1080/00397911.2011.569867
- (88) Ravi, C.; Mohan, D. C.; Adimurthy, S. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 2978. doi: 10.1021/ol501117z
- (89) Liu, Y.; Zhang, Y.; Hu, C.; Wan, J. -P.; Wen, C. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 35528. doi: 10.1039/C4RA05206D
- (90) Hiebel, M. -A.; Raboin, S. B. *Green Chem.* **2015**, *17*, 937. doi: 10.1039/C4GC01462F
- (91) Parumala, S. K. R.; Peddinti, R.; K. *Green Chem.* **2015**, *17*, 4068. doi: 10.1039/C5GC00403A
- (92) Yang, D.; Sun, P.; Wei, W.; Meng, L.; He, L.; Fang, B.; Jiang, W.; Wang, H. *Org. Chem. Front.* **2016**, *3*, 1457. doi: 10.1039/C6QO00407E
- (93) Choudhury, P.; Roy, B.; Basu, B. *Asian J. Org. Chem.* **2017**, *6*, 1569. doi: 10.1002/ajoc.201700275
- (94) Bai, F.; Zhang, S.; Wei, L.; Liu, Y. *Asian J. Org. Chem.* **2018**, *7*, 371. doi: 10.1002/ajoc.201700677
- (95) Li, B.; Chen, Z.; Cao, H.; Zhao, H. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 3291. doi: 10.1021/acs.orglett.8b01168
- (96) Tang, R. -Y.; Xie, Y. -X.; Xie, Y. -L.; Xiang, J. -N.; Li, J. -H. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12867. doi: 10.1039/C1CC15397H
- (97) Zou, L. -H.; Reball, J.; Mottweiler, J.; Bolm, C. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11307. doi: 10.1039/C2CC36711D
- (98) Huang, D.; Chen, J.; Dan, W.; Ding, J.; Liu, M.; Wu, H. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 2123. doi: 10.1002/adsc.201200227
- (99) Ge, W.; Wei, Y. *Green Chem.* **2012**, *14*, 2066. doi: 10.1039/C2GC35337G
- (100) Guo, S. -R.; Yuan, Y. -Q.; Xiang, J. -N. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 4654. doi: 10.1021/ol402281f
- (101) Sang, P.; Chen, Z.; Zou, J.; Zhang, Y. *Green Chem.* **2013**, *15*, 2096. doi: 10.1039/C3GC40724A
- (102) Azeredo, J.; Godoi, M.; Martins, G. M.; Silverira, C. C.; Braga, A. L. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 4125. doi: 10.1021/jo5000779
- (103) Gao, Z.; Zhu, X.; Zhang, R. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 19891. doi: 10.1039/C4RA01240B
- (104) Rafique, J.; Saba, S.; Franco, M. S.; Bettanin, L.; Schneider, A. R.; Silva, L. T.; Braga, A. L. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 4173. doi: 10.1002/chem.201705404
- (105) Yu, Y.; Zhou, Y.; Song, Z.; Liang, G. *Org. Biomol. Chem.* **2018**, *16*, 4958. doi: 10.1039/C8OB00948A
- (106) Wu, Q.; Zhao, D.; Qin, X.; Lan, J.; You, J. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 9188. doi: 10.1039/C1CC13633J
- (107) Kumaraswamy, G.; Raju, R.; Narayanarao, V. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 22718. doi: 10.1039/C5RA00646E
- (108) Zhao, W.; Zhou, A. *ChemCatChem* **2015**, *7*, 3464. doi: 10.1002/cctc.201500673
- (109) Jiang, L.; Yi, W.; Liu, Q. *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 3700. doi: 10.1002/adsc.201600651
- (110) Yang, F. -L.; Tian, S. -K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4929. doi: 10.1002/anie.201301437
- (111) Kang, X.; Yan, R.; Yu, G.; Pang, X.; Liu, X.; Li, X.; Xiang, L.; Huang, G. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 10605. doi: 10.1021/jo501778h
- (112) Bagdi, A. K.; Mitra, S.; Ghosh, M.; Hajra, A. *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 3314. doi: 10.1039/C5OB00033E
- (113) Zhao, W.; Xie, P.; Bian, Z.; Zhou, A.; Ge, H.; Zhang, M.; Ding, Y.; Zheng, L. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 9167.

- doi: 10.1021/acs.joc.5b01602
- (114) Rao, H.; Wang, P.; Wang, J.; Li, Z.; Sun, X.; Cao, S. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 49165. doi: 10.1039/C4RA08669D
- (115) Xiao, F.; Xie, H.; Liu, S.; Deng, G. -J. *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 364. doi: 10.1002/adsc.201300773
- (116) Ding, Y.; Wu, W.; Zhao, W.; Li, Y.; Xie, P.; Huang, Y.; Liu, Y.; Zhou, A. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 1428. doi: 10.1039/C5OB02073E
- (117) Huang, X.; Wang, S.; Li, B.; Wang, X.; Ge, Z.; Li, R. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 22654. doi: 10.1039/C4RA17237J
- (118) Wang, D.; Zhang, R.; Lin, S.; Yan, Z.; Guo, S. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 108030. doi: 10.1039/C5RA24351C
- (119) Lin, Y. -M.; Lu, G. -P.; Wang, G. -X.; Yi, W. -B. *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 4100. doi: 10.1002/adsc.201600846
- (120) Gou, Y. -J.; Lu, S.; Tian, L. -L.; Huang, E. -L.; Hao, X. -Q.; Zhu, X.; Shao, T.; Song, M. -P. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 338. doi: 10.1021/acs.joc.7b02734
- (121) Liu, C.; Fan, J.; Wu, M.; Chen, J.; Xie, M. *Chin. J. Chem.* **2018**, *36*, 819. doi: 10.1002/cjoc.201800164
- (122) Tudge, M.; Tamiya, M.; Savarin, C.; Humphrey, G. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 565. doi: 10.1021/ol052615c
- (123) Marcantoni, E.; Cipolletti, R.; Marsili, L.; Menichetti, S.; Properzi, R.; Viglianisi, C. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 132. doi: 10.1002/ejoc.201201100
- (124) Lin, Y.; Yi, W. *Chin. J. Org. Chem.* **2018**, *38*, 1207. [林雅玫, 易文斌. 有机化学, **2018**, *38*, 1207]. doi: 10.6023/cjoc201711036
- (125) Liu, C.; Ding, L. -H. *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 2251. doi: 10.1039/C4OB02575J
- (126) Qi, H.; Zhang, T.; Wan, K.; Lou, M. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 4262. doi: 10.1021/acs.joc.6b00636
- (127) Li, Y.; Zhu, F.; Wang, Z.; Wu, X. -F. *Chem. Asian J.* **2016**, *11*, 3503. doi: 10.1002/asia.201601376
- (128) Fan, W.; Yang, Z.; Jiang, B.; Li, G. *Org. Chem. Front.* **2017**, *4*, 1091. doi: 10.1039/C6QO00851H
- (129) Sun, P.; Yang, D.; Wei, W.; Jiang, M.; Wang, Z.; Zhang, L.; Zhang, H.; Zhang, Z.; Wang, Y.; Wang, H. *Green Chem.* **2017**, *19*, 4785. doi: 10.1039/C7GC01891F
- (130) Yang, X.; Bao, Y.; Dai, Z.; Zhou, Q.; Yang, F. *Green Chem.* **2018**, *20*, 3727. doi: 10.1039/C8GC01764F