Tubingensins A 和 B 全合成研究进展

段明月 孙昱恒 徐雪园 宋佳硕 孙先宇* 何卫刚*

(苏州工学院生物与食品工程学院 常熟 215500)

摘 要 Tubingensins A 和 B 是从曲霉菌属真菌(*Aspergillus tubingensis*)中分离得到的吲哚二萜类生物碱,这两个天然产物具有复杂的多环结构,并展现出明确的杀虫、抗病毒和抗肿瘤活性。Tubingensins A 和 B 因其富有挑战的化学结构以及丰富的药理活性成为了有机化学全合成领域的重要研究对象,本文综述了目前 Tubingensins A 和 B 的全合成研究进展。

关键词 Tubingensin A Tubingensin B 吲哚二萜 全合成

Research Progress on the Total Synthesis of Tubingensins A and B

Duan Mingyue, Sun Yuheng, Xu Xueyuan, Song Jiashuo,
Sun Xianyu*, He Weigang*

(School of Biology and Food Engineering, Suzhou University of Technology, Changshu, 215500)

Abstract Tubingensins A and B are indole diterpenoid alkaloids isolated from the fungus *Aspergillus tubingensis*. These natural products possess intricate polycyclic structures and demonstrate well-defined insecticidal, antiviral, and antitumor activities. Due to their synthetically challenging chemical architectures and diverse pharmacological profiles, Tubingensins A and B have emerged as important targets in the field of organic total synthesis. This review summarizes the current progress on the total synthesis of Tubingensins A and B.

Keywords Tubingensin A, Tubingensin B, Indole diterpenoid, Total synthesis

近年来,吲哚二萜类生物碱因其复杂多样的化学结构以及丰富的药理活性,受到了研究人员的广泛关注[1~3]。Tubingensins A 和 B 是从曲霉菌属真菌(*Aspergillus tubingensis*)中分离得到的吲哚二萜类生物碱[4,5],这两个生物碱都具有咔唑骨架,而许多含咔唑结构的生物碱均具有显著的生物活性和潜在的药用价值[6~8]。活性研究结果表明,Tubingensins A 和 B 对常见的农业害虫 *Helicoverpa zea* 均具有防治活性,并在体外实验中显示出对单纯疱疹病毒 1 型(HSV-1)的抗病毒作用,此外 Tubingensin B 对宫颈癌细胞(HeLa)具有细胞毒性,其半数抑制浓度(IC_{50})为 4μg/mL[4,5]。

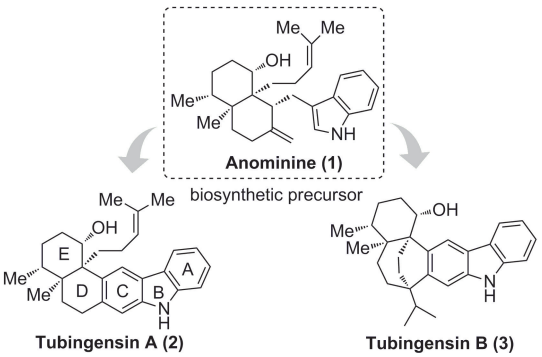
从生源合成途径分析,Tubingensins A 和 B 可能均来源于同源的吲哚二萜生物碱 Anominine[9,10]。Tubingensin A 骨架结构是由咔唑单元与顺式十氢萘环稠合而成,十氢萘环上具有 4 个连续的手性中心,其中包括 2 个连续全碳季碳手性中心。Tubingensin B 的化学结构则更为复杂,其双环[3.2.2]壬烷核心与咔唑环及一个高度官能化的六元环稠合,该天然产物共有 5 个手性中心,其中包括 4 个连续手性中心,且 3 个为季碳,包括一对相邻的全碳季碳手性中心。

天然产物的全合成研究不仅可以推动有机合成方法与策略的不断创新,又能为创新药物的发现提供可靠的物质来源[11~13]。基于 Tubingensins A 和 B 新颖而富有挑战性的化学结构、良好的生物活性以及天然来源的稀缺性,其全合成研究吸引了国内外学者的关注。本文综述了目前 Tubingensins A 和 B 的全合成研究进展,希望可以为相关天然产物的合成提供有益的参考。

* 联系人,**孙先宇** 男,博士,教授,主要从事药物化学研究,E-mail: sunxy@szut.edu.cn;**何卫刚** 男,博士,讲师,主要从事天然产物全合成以及药物化学研究,E-mail: heweigang@szut.edu.cn

国家自然科学基金项目(22401019)和江苏省大学生创新训练计划项目(S202510333008)资助

2026-03-01 收稿,2026-04-30 接受



图式 1 Tubingensins A 和 B 及其生源前体 Anominine

Scheme 1 Tubingensins A, B and biosynthetic precursor Anominine

1 Tubingensins A 和 B 全合成研究进展

1.1 李昂与 Nicolaou 课题组对 Tubingensin A 的全合成研究

2012 年,李昂与 Nicolaou 课题组[10]以三氟甲磺酸亚铜(CuOTf)催化的 6π-电环化/芳构化反应为关键步骤完成了 Tubingensin A 的首次全合成。该路线中还包括以 Ueno-Stork 自由基环化反应和三氟甲磺酸钪($Sc(OTf)_3$)介导的 Mukaiyama 羟醛缩合反应为核心反应的骨架构建策略。

该路线从具有光学活性的酮 **4** 出发,通过区域选择性地形成三甲基硅基(TMS)烯醇硅醚中间体,经三氟化硼乙醚($BF_3\cdot OEt_2$)促进的非对映选择性 1,4-加成反应以及随后的 Robinson 成环反应,即可得到双环烯酮 **5**。化合物 **6** 的合成可以通过已报道的转化过程得以实现[14],具体步骤包括双烯醇甲基醚中间体的制备以及后续通过氧化反应引入羟基。随后需要完成关键 C20—C21 键的构筑,作者首先尝试利用分子间 1,4-加成反应实现 C20 的衍生化,但均未能成功。作者转而尝试 Ueno-Stork 自由基环化[15]策略用于该键的构建,首先在乙烯基乙醚和 *N*-碘代丁二酰亚胺(NIS)的条件下可以得到碘醚化产物 **7**(产率 98%,1∶1 *dr*),而后化合物 **7** 在 80℃下,通过缓慢加入的偶氮二异丁腈(AIBN)和三正丁基氢化锡(n-Bu_3SnH),即可通过自由基环化反应得到化合物 **8** 及其 C22 的差向异构体,利用 EtOH-HCl 异构化后可以得到单一的异构体 **8**。

接着,化合物 **8** 通过双(三甲基硅基)氨基锂(LiHMDS)进行区域选择性去质子化,脱除 C11 质子,随后用 TMSCl 捕获所得烯醇化物,得到稳定的烯醇硅醚中间体,该中间体在 $Sc(OTf)_3$ 介导的水相 Mukaiyama 醛醇条件下与甲醛反应生成羟基酮 **9**。化合物 **9** 经叔丁基二甲基硅基(TBS)保护羟基、Wittig 亚甲基化、脱 TBS 保护以及 Dess-Martin(DMP)氧化四步反应转化为醛 **10**,随后与格氏试剂 **11** 反应即可得到关键中间体 **12**。

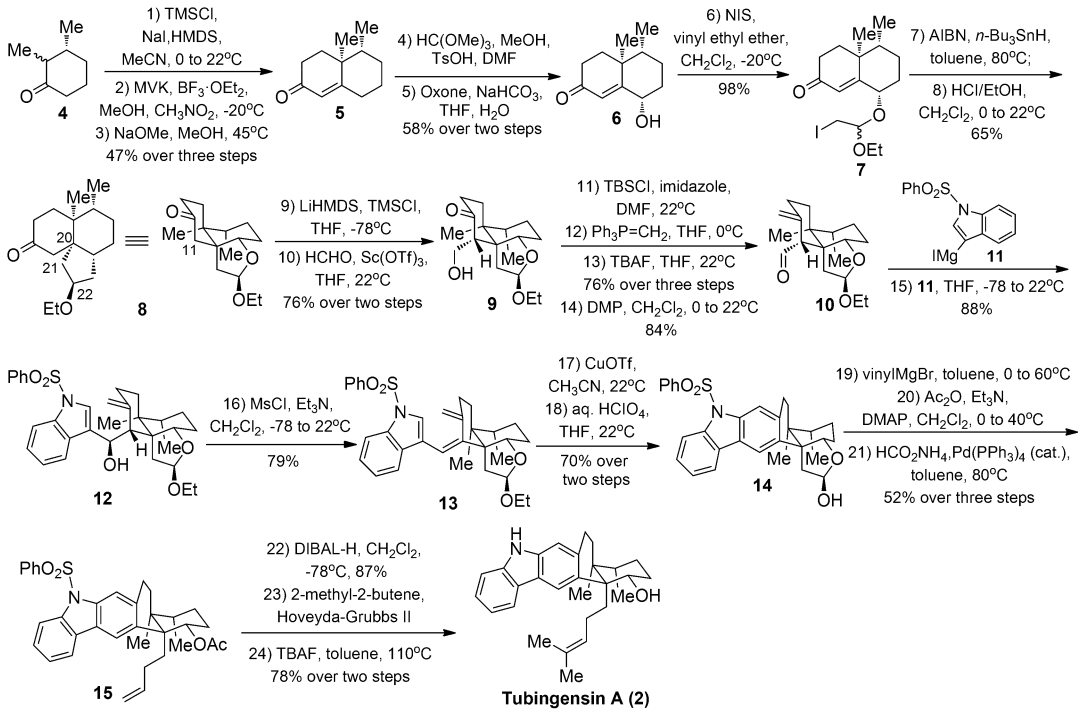
随后的关键步骤是构建咔唑环,首先利用甲磺酰氯(MsCl)和三乙胺(Et_3N)促进羟基脱水得到关环前体 **13**,该化合物在室温下可以稳定存在,而在加热条件下,该化合物就会分解,不能得到电环化产物。通过条件筛选发现,CuOTf 可以促进 6π-电环化并自发芳构化,从而构建五元咔唑核心骨架,随后用 $HClO_4$ 水溶液水解缩醛即可得到半缩醛 **14**。由于环状半缩醛结构更为稳定,常规条件无法实现化合物 **14** 的格氏加成反应,而使用乙烯基溴化镁(vinyl-MgBr)在甲苯中加热处理,可以实现不完全的开环加成,得到的二醇产物经双乙酰化以及 Tsuji 还原,得到单脱氧产物 **15**。最后,在 Hoveyda-Grubbs II 催化剂作用下,化合物 **15** 末端烯烃与新鲜蒸馏的 2-甲基-2-丁烯之间进行交叉烯烃复分解,随后用二异丁基氢化铝(DIBAL-H)脱除乙酰保护基,四丁基氟化铵(TBAF)脱除苯磺酰基保护,得到终产物 Tubingensin A(图式 2)。

李昂与 Nicolaou 课题组以 24 步反应完成了 tubingensin A 的首次全合成,此外还利用关键中间体 **12** 完成了 Anominine 的全合成。该合成路线的主要特色为利用 6π-电环化反应构建咔唑环,从而实现目标天然产物的合成。基于 6π-电环化的非常规逆合成切断策略,为此类天然产物的全合成提供了独特的思路。

1.2 Garg 课题组对 Tubingensin A 的全合成研究

杂环芳炔中间体常用于构筑复杂的天然产物骨架结构[16~18],2014 年 Garg 课题组基于前期芳炔类反应的研究基础[19],设计利用咔唑芳炔环化反应构筑季碳手性中心,完成了 Tubingensin A 的全合成[20],为此类天然产物骨架构筑提供了新的思路。

咔唑片段 **17** 的制备可由市售的 2-羟基咔唑 **16** 为原料经过溴代、*O*-三氟甲磺酸酯化及 *N*-甲氧基甲基醚(MOM)保护而得。烯酮 **18** 可以二氢香芹酮(Dihydrocarvone)为原料,通过文献方法合成[21],接着在乙烯基铜试剂作用下进行 1,4 加



图式 2 李昂与 Nicolaou 课题组 Tubingensin A 合成路线

Scheme 2 Li and Nicolaou′s total synthesis route of Tubingensin A

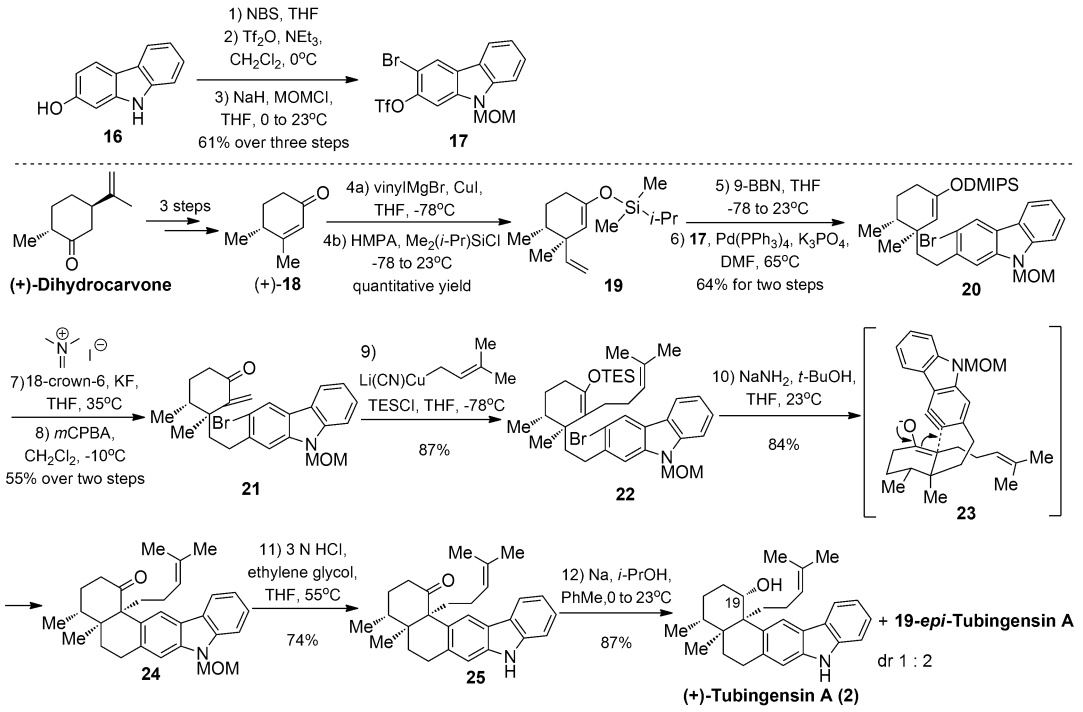
成,并以二甲基异丙基氯硅烷 Me_2(i-Pr)SiCl(DMIPSCl)捕获中间体,从而得到烯醇硅醚 **19**。将化合物 **19** 用 9-硼双环[3.3.1]壬烷(9-BBN)处理,实现末端烯烃的化学选择性硼氢化反应,随后在钯催化条件下,与化合物 **17** 进行 Suzuki 偶联反应,得到偶联产物 **20**。利用二甲基异丙基硅基(DMIPS)烯醇硅醚的不稳定性,经 Eschenmoser 盐介导的 α-烷基化[22,23],以及后续的间氯过氧苯甲酸(m-CPBA)氧化,得到烯酮 **21**。随后,在异戊烯有机铜试剂作用下发生 1,4-共轭加成,生成的烯醇盐被三甲基氯硅烷(TESCl)原位捕获,获得芳炔环化前体 **22**。接着在 $NaNH_2$ 和 t-BuOH 作用下促进芳炔生成,随即通过分子内环化反应完成季碳手性中心的构建,得到化合物 **24**。在酸性条件下脱除吲哚氮上的 MOM 保护基,顺利得到酮 **25**,最后将酮羰基还原即可完成目标产物的合成(图式 3)。但最后的还原反应并不顺利,尽管考察了多种还原体系,所得产物均以 C19-差向异构体为主。最终在 Na/i-PrOH 条件下,仅可以 1∶2的比例得到(+)-Tubingensin A 及其 C19-差向异构体。

Garg 课题组利用芳炔环化策略高效构筑了 Tubingensin A 核心骨架,为芳炔在构建相邻季碳手性中心中的应用提供了很好的范例。该课题组最终以 12 步反应(最长线性步骤,LLS)实现了 Tubingensin A 的全合成,骨架构建以及侧链修饰均十分高效,但最终阶段的酮羰基还原立体选择性不佳,拉低了整条路线的合成效率。

1.3 Garg 课题组对 Tubingensin B 的全合成研究

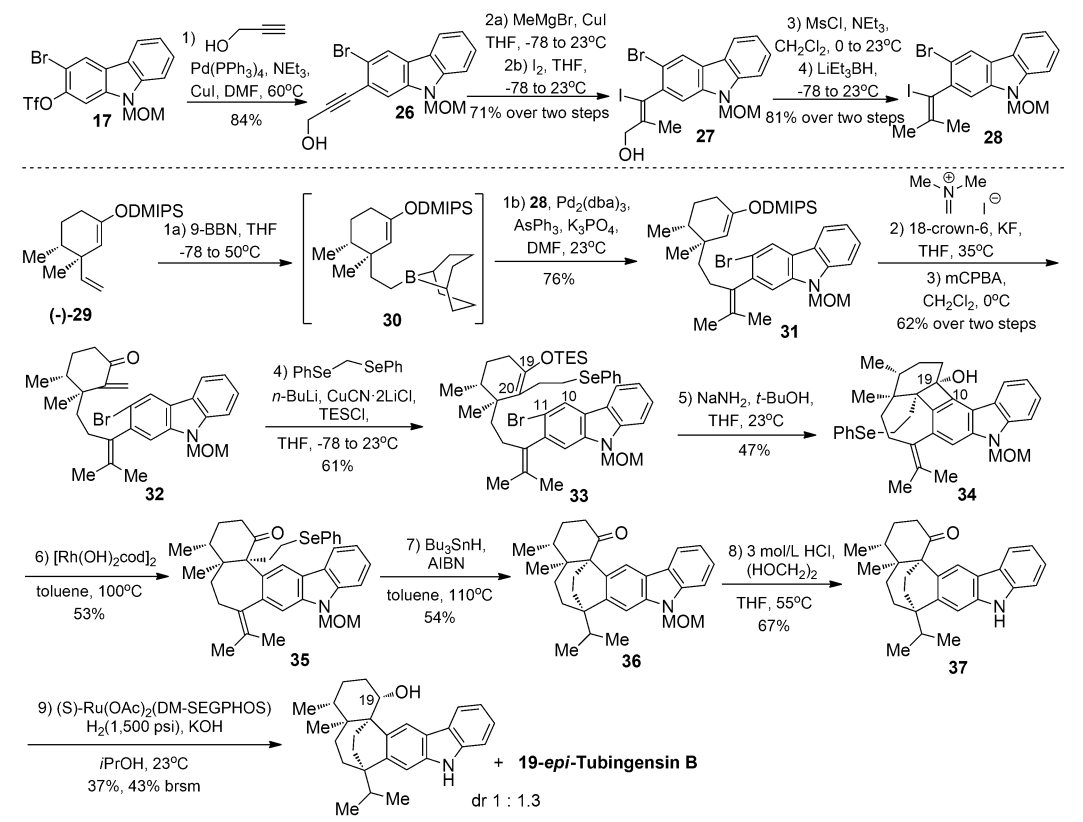
2017 年,在完成 Tubingensin A 全合成研究基础上,Garg 课题组[24]同样利用瞬态芳炔中间体作为核心策略,通过“吲哚炔环化”串联“铑催化断裂开环”,构建了天然产物中的七元环,再配合自由基环化反应搭建[3.2.2]壬烷桥环,从而实现了 Tubingensin B 的全合成(图式 4)。

首先是吲哚片段 **28** 的合成,从已知的溴-三氟甲磺酸酯 **17** 出发,在四(三苯基膦)钯(Pd(PPh_3)$_4$)和 CuI 催化条件下与丙炔醇发生 Sonogashira 偶联反应,得到炔醇 **26**,该反应可实现十克以上规模制备。随后,炔醇 **26** 通过碳金属化/碘化串联反应[25],得到碘代醇 **27**,经过两步脱氧反应得到乙烯基碘化物 **28**。而烯烃(−)-**29** 可由市售(+)-二氢香芹酮经 4 步反应制备获得[20,21],与 9-BBN 经硼氢化反应得到烷基硼中间体 **30**,随即与化合物 **28** 进行钯催化的 Suzuki-Miyaura 偶联反应,得到化合物 **31**。利用该课题组在 Tubingensin A 全合成中相同的转化策略,通过两步反应将烯醇硅醚 **31** 转化为烯酮 **32**。利用



图式 3 Garg 课题组 Tubingensin A 合成路线

Scheme 3 Garg′s total synthesis route of Tubingensin A



图式 4 Garg 课题组 Tubingensin B 合成路线

Scheme 4 Garg′s total synthesis route of Tubingensin B

原位生成的苯硒甲基锂试剂在 CuCN·2LiCl 作用下对化合物 **32** 进行 1,4 加成,生成的烯醇盐被 TESCl 原位捕获,得到苯硒醚 **33**,苯硒醚可以直接参与后续的自由基环化反应,避免了多余的转化

步骤。

接下来就是利用咔唑炔环化反应完成七元环的构建。值得注意的是,该反应在室温条件,化合物 **33** 在 $NaNH_2$ 和 *t*-BuOH 作用下生成咔唑炔中间体,随后通过形式[2+2]环加成反应得到环丁烯醇 **34**,如果进一步提升反应温度,则会导致产物分解,无法得到目标开环产物。因此作者只能采用 Murakami 报道的温和铑催化环丁烯醇开环方法[26],以甲苯为溶剂,在二聚合羟基(1,5-环辛二烯)铑)[(Rh(OH)cod]催化量作用下,选择性断裂化合物 **34** 中不必要的 C10—C19 键,即可得酮 **35**。随后采用分子内的自由基环化反应构建桥环得到化合物 **36**,并在酸性条件下脱除 MOM 保护基得到化合物 **37**。最后阶段的酮羰基还原同样存在问题,常规的还原条件只能得到 C19 的差向异构体,最终只能尝试手性催化剂控制的不对称氢化反应。在催化剂(*S*)-Ru(OAc)$_2$(DM-SEGPHOS)、KOH 和 H_2(10.34MPa)的条件下,能够以 1∶1.3 的比例得到 Tubingensin B 及其 C19-差向异构体。

Garg 课题组经过对合成路线的优化,最终以最长线性步骤 13 步反应实现了 Tubingensin B 的全合成。该合成路线的主要亮点为咔唑炔环化串联铑催化环丁醇开环七元环构建,同时借助分子内的自由基环化反应构建桥环;整体来说骨架的构建策略是十分高效的,也进一步验证了芳炔类中间体在构建复杂环系中的应用价值。

1.4 翟宏斌课题组对 Tubingensin A 的全合成研究

2023 年,翟宏斌课题组[27]通过分子内 Heck 反应构建 C20 季碳中心,以完成天然产物关键邻位季碳立体中心的构建,并采用 Zweifel 烯烃化反应实现侧链的延长,完成了(+)-Tubingensin A 的不对称全合成。

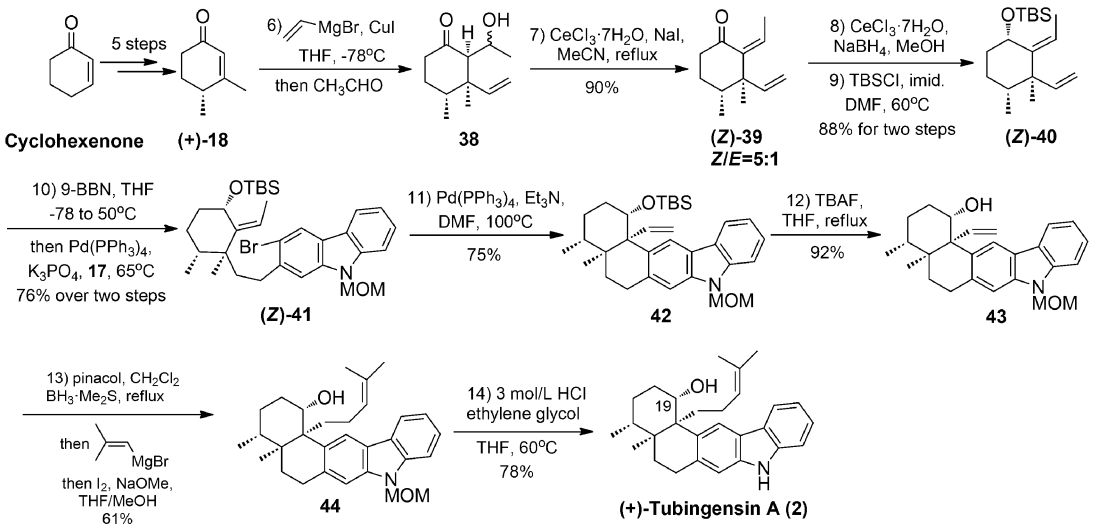
手性烯酮 **18** 可由环己烯酮通过已报道的 5 步反应制备[21],随后利用乙烯基铜试剂对化合物 **18** 进行 1,4 加成,生成的中间体随即与乙醛发生羟醛缩合,得到 β-羟基酮 **38**。在乙腈回流条件下经 $CeCl_3\cdot 7H_2O$/NaI 处理[28],得到羟基脱水产物 **39**,*Z* 和 *E* 比例约为 5∶1。这里需要说明的是,作者起初利用对甲苯磺酸促进羟基脱水,主要得到的是(*E*)-**39**,但是由(*E*)-**39** 衍生得到的关环前体(*E*)-**41** 无法通过 Heck 反应得到目标环合产物,因此才改用(*Z*)-**40**。经过 Luche 还原、羟基 TBS 保护得到二烯(*Z*)-**40**,值得注意的是,Luche 还原得到的羟基构型与天然产物 C19 所需构型一致。接着需要引入咔唑片段,作者采用与 Garg 课题组合成 Tubingensin A 时同样的策略,将(*Z*)-**40** 用 9-BBN 处理,实现末端烯烃化学选择性和区域选择性的氢硼化,所得的有机硼中间体与 **17** 在钯催化条件下进行交叉偶联反应,得到含(*Z*)-烯烃片段的溴代芳烃(*Z*)-**41**。随后需要利用关键的分子内 Heck 环化反应完成最终环系的构建,经过系统优化,在 $Pd(PPh_3)_4$/Et_3N、*N*,*N*-二甲基甲酰胺(DMF)、100℃的条件下表现出最优反应性能,延长反应时间至 24h 时可高效构建五环骨架 **42**,收率达 75%。化合物 **42** 经 TBAF 脱 TBS 保护得到醇 **43**,随后通过两步 Zweifel 烯化反应[29,30]实现侧链的同系化,得到三取代烯烃 **44**,在酸性条件下脱除 MOM 保护基,得到终产物(+)-Tubingensin A(图式 5)。

翟宏斌课题组以环已烯酮为起始原料,通过 14 步最长线性反应,实现了 Tubingensin A 的高效全合成。作者的逆合成切断策略与 Garg 课题组较为相似,主要区别在于利用分子内 Heck 环化反应构建季碳手性中心。整体来说合成路线精准高效,尤其是 C19 羟基立体构型的精准控制以及利用 Zweifel 烯烃化反应高效完成烯基侧链的构建。

1.5 Frontier 课题组对 Tubingensin A 的全合成研究

2025 年,Frontier 课题组[31]通过以相邻季碳手性中心为断裂核心的逆合成策略,利用 halo-Prins/ halo-Nazarov 正离子串联反应快速构建多个 C-C 键及关键邻位季碳立体中心,实现了 Tubingensin A 的全合成。

基于前期利用正离子串联反应构建复杂分子环系的研究基础[32],片段 **46** 和 **47** 被设计用于 Tubingensin A 骨架的构建。片段 **46** 可由 2-溴代咔唑在钯催化条件下与烯丙醇发生偶联反应而得,而片段 **47** 可利用其课题组前期发展的方法进行制备[32]。酮 **46** 与烯炔醇 **47** 在四丁基碘化铵(TBAI)和双三氟甲烷磺酰亚胺(Tf_2NH)作用下反应,首先形成 halo-Prins 加成中间体 **49**,随后在六氟异丙醇(HFIP)条件下进一步发生 halo-Nazarov 环化反应,一锅式构建两个环系,并同时形成 3 个新的 C-C 键,得到单一非对映体环戊烯 **52**。接着,对 **52** 进行脱卤反应,低温下用 *t*-BuLi



图式 5 翟宏斌课题组 Tubingensin A 合成路线

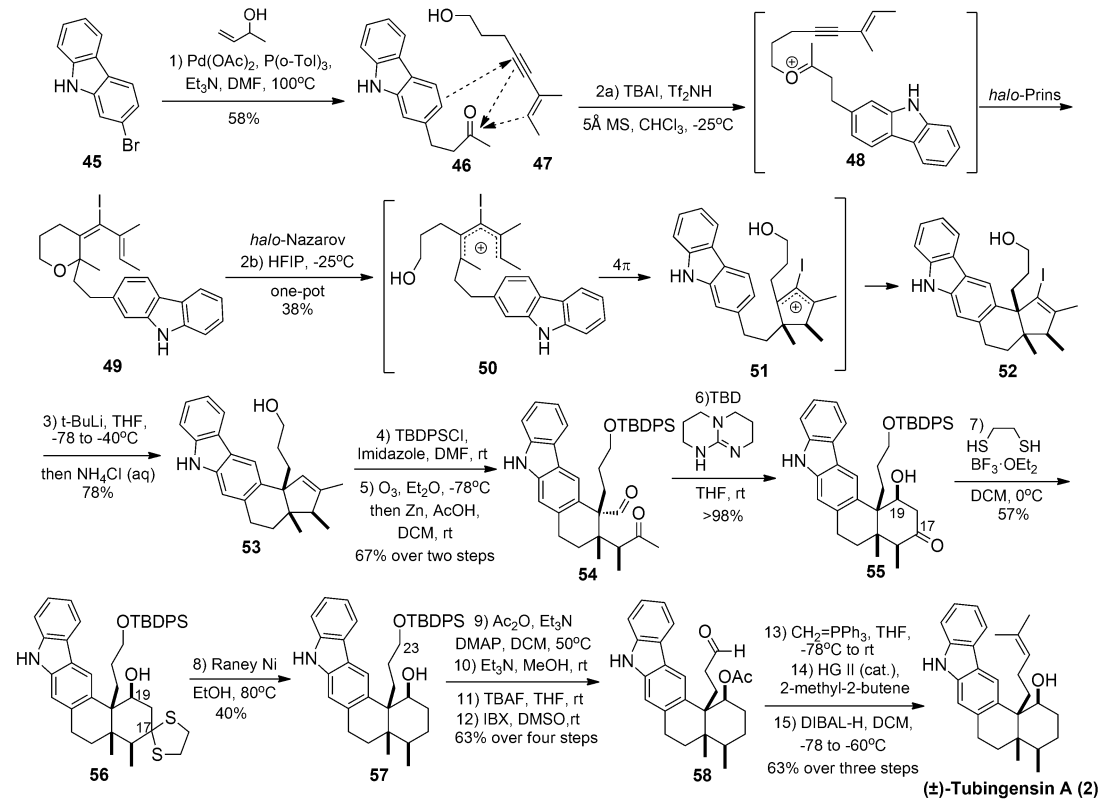
Scheme 5 Zhai's total synthesis route of Tubingensin A

处理并经氯化铵水溶液淬灭,得到去碘产物 **53**。对伯醇进行叔丁基二苯基硅基(TBDPS)保护,并通过臭氧化-还原裂解实现环戊烯断裂,生成含酮醛 **54**。随后需要利用分子内羟醛缩合环化完成目标天然产物的环系构建,经过系统优化,在三氮杂双环癸烯(TBD)作用下[33~35],可以高收率、单一非对映体形式获得十氢萘中间体 **55**,且在 C19 位成功构建所需的立体构型。常规的酮羰基还原脱氧条件易导致 β-OH 消除,为了保留 C19 位的关键羟基,使得在反应条件的选择上存在诸多限制。经过系统尝试后发现 Mozingo 发展的两步法还原脱氧策略[36]可以选择性脱除化合物 **55** 中 C17 位酮羰基,顺利得到化合物 **57**,具体包括经乙二硫醇转化为相应的二硫缩醛中间体 **56** 以及后续 Raney Ni 介导的还原脱硫。由于化合物 **57** 脱硅基保护后的产物无法实现 C23 伯醇的选择性氧化,因此只能采用更为繁琐的保护基策略,具体包括 *N*,*O*-双乙酰化、选择性 *N*-去乙酰化、伯醇脱硅基保护以及 2-碘酰基苯甲酸(IBX)氧化成醛等一系列转化,得到化合物 **58**。最后还需完成烯基侧链的引入,通过直接的烯基化反应(包括 Wittig 反应、Julia-Kocienski 烯化)引入亚异丙基被证明并不可行,因此只能改用位阻更小、活性更高的亚甲基 Wittig 试剂,先在化合物 **58** 中引入末端双键,随后利用烯烃复分解反应完成烯烃侧链的合成,再经 DIBAL-H 处理脱除乙酰基,顺利完成(±)-Tubingensin A 的全合成(图式 6)。

Frontier 课题组利用独特的 halo-Prins/ halo-Nazarov 型正离子串联反应为关键步骤,以 15 步反应完成了 Tubingensin A 的全合成。合成中遇到的 C17 酮羰基还原、C23 伯醇选择性氧化以及 C23 醛基直接烯基化等意料之外的难题,使得合成路线比原有预期更为冗长。尽管该全合成路线相较于既有方法在步骤经济性上不具优势,但其中关键的正离子串联反应为此类生物碱的骨架构筑提供了全新的思路。

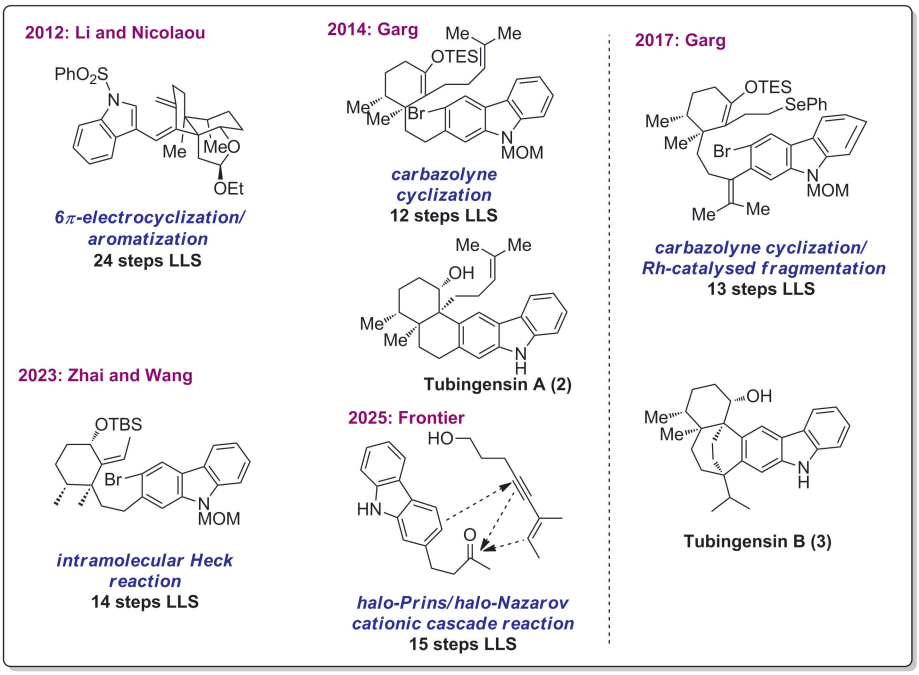
2 总结

综上所述,Tubingensins A 和 B 作为一类具有复杂立体化学结构的吲哚二萜类天然产物,其复杂独特的立体化学结构和显著的广谱生物活性吸引了众多合成化学家的关注。本文综述了迄今为止四个课题组的全合成研究工作:李昂等利用 Ueno-Stork 自由基环化与 Mukaiyama 羟醛反应构建关键中间体,并利用 6π-电环化/芳构化完成咔唑环系构建,完成了 Tubingensin A 的首次全合成;Garg 等分别通过咔唑炔环化、咔唑炔环化串联铑催化断裂开环等关键策略构建季碳手性中心,先后完成了 Tubingensins A 和 B 的全合成;翟宏斌等采用分子内 Heck 环化与 Zweifel 烯烃化实现简洁的 Tubingensin A 不对称全合成;Frontier 等采用以中心季碳为断裂位点的逆合成策略,成功应用 halo-Prins/halo-Nazarov 型正离子串联反应,实现 Tubingensin A 的全合成(图式 7)。这些研究工作为后续相关分子的合成提供了宝贵的思路与方法。虽然目前已经完成了 Tubingensins A



图式 6 Frontier 课题组 Tubingensin A 合成路线

Scheme 6 Frontier's total synthesis route of Tubingensin A



图式 7 Tubingensins A 和 B 合成策略总结

Scheme 7 Summary of synthetic strategies for Tubingensins A and B

和 B 的不对称全合成,但现有的不对称合成路线主要依赖于手性原料,采用不对称合成策略构建关键立体中心的方法尚未见报道。相信未来将不断有新反应、新策略涌现,在合成效率、立体选择性控制及后期功能化修饰等方面实现优化,推动复杂立体结构全合成研究工作的进一步发展,并

为相关药物研发和构效关系研究奠定坚实基础。

参 考 文 献

[1] Corsello M A, Kim J, Garg N K. Chem. Sci., 2017, 8(9): 5836~5844.

[2] Enomoto M. Biosci. Biotech. Biochem., 2021, 85(1): 13~23.

[3] Hou Y, Chen M, Sun Z, et al. Molecules, 2022, 27(20): 6870.

[4] TePaske M R, Gloer J B, Wicklow D T, et al. J. Org. Chem., 1989, 54(20): 4743~4746.

[5] TePaske M R, Gloer J B, Wicklow D T, et al. Tetrahedron Lett., 1989, 30(44): 5965~5968.

[6] Waghmare P, Chabukswar A, Raut K, et al. Chirality, 2025, 37(2): e70021.

[7] Dau-Xuan D, Nguyen-Thi C, Vo-Cong D. Nat. Prod. Commun., 2024, 19(9): 1~16.

[8] Hussien K, Sweilam S H, El-Shiekh R A, et al. Chem. Biodivers., 2025, 22(12): e00242.

[9] Marcos I S, Moro R F, Costales I, et al. Tetrahedron, 2009, 65(49): 10235~10242.

[10] Bian M, Wang Z, Xiong X, et al. J. Am. Chem. Soc., 2012, 134(19): 8078~8081.

[11] 杨璐, 黄荣康, 刘永祥, 等. 中草药, 2021, 52(17): 5139~5150.

[12] 刘小宇, 许庭瑞, 秦勇. 有机化学, 2025, 45(9): 3098~3112.

[13] 张连杰, 杨璐, 林斌, 等. 中国科学:化学, 2025, 55(8): 2204~2222.

[14] Díaz S, González A, Bradshaw B, et al. J. Org. Chem., 2005, 70(9): 3749~3752.

[15] Salom-Roig X J, Dénès F, Renaud P. Synthesis, 2004, 2004(12): 1903~1928.

[16] Krishna R B, Moncy S H, Mohan C. Org. Biomol. Chem., 2023, 21(3): 479~488.

[17] Kim N, Choi M, Suh S E, et al. Chem. Rev., 2024, 124(20): 11435~11522.

[18] Liu K, Bai L, Deng S, et al. Sci. Bull., 2025, 70(18): 2967~2976.

[19] Goetz A E, Garg N K. Nat. Chem., 2013, 5(1): 54~60.

[20] Goetz A E, Silberstein A L, Corsello M A, et al. J. Am. Chem. Soc., 2014, 136(8): 3036~3039.

[21] White J D, Grether U M, Lee C S. Org. Synth., 2005, 82: 108~114.

[22] Piers E, Marais P C. Chem. Commun., 1989, 17: 1222~1223.

[23] Lipshutz B H, Ellsworth E L, Dimock S H, et al. J. Am. Chem. Soc., 1990, 112(11): 4404~4410.

[24] Corsello M A, Kim J, Garg N K. Nat. Chem., 2017, 9(10): 944~949.

[25] Tummatorn J, Dudley G B. Org. Lett., 2011, 13(6): 1572~1575.

[26] Ishida N, Sawano S, Masuda Y, et al. J. Am. Chem. Soc., 2012, 134(42): 17502~17504.

[27] Zhai H, Liu D, Wang T. Org. Chem. Front., 2023, 10(1): 189~192.

[28] Bartoli G, Bosco M, Dalpozzo R, et al. J. Org. Chem., 2002, 67(25): 9111~9114.

[29] Armstrong R J, Aggarwal V K. Synthesis, 2017, 49(15): 3323~3336.

[30] Yu X, Xiao L, Wang Z, et al. J. Am. Chem. Soc., 2019, 141(8): 3440~3443.

[31] Milosavljevic A, Alachouzos G, Frontier A J. J. Am. Chem. Soc., 2025, 147(26): 23120~23127.

[32] Alachouzos G, Frontier A J. J. Am. Chem. Soc., 2019, 141(1): 118~122.

[33] Ghobril C, Sabot C, Mioskowski C, et al. Eur. J. Org. Chem., 2008, 2008(24): 4104~4108.

[34] Kiesewetter M K, Scholten M D, Kirn N, et al. J. Org. Chem., 2009, 74(24): 9490~9496.

[35] Chen B, Berger G, Hanessian S. Eur. J. Org. Chem., 2017, 2017(18): 2631~2636.

[36] Mozingo R, Wolf D E, Harris S A, et al. J. Am. Chem. Soc., 1943, 65(6): 1013~1016.