

二氧化硫替代物参与的过渡金属催化偶联反应合成有机砒化合物

卢瑶瑶

浙江师范大学化学与材料科学学院, 浙江 金华

收稿日期: 2023年5月1日; 录用日期: 2023年5月21日; 发布日期: 2023年5月31日

摘 要

由于二氧化硫替代物具有简单易得、经济安全、操作简便等特点, 因此通过二氧化硫替代物将二氧化硫引入有机框架来构建砒的策略引起了有机化学家们的广泛兴趣。近年来, 过渡金属催化偶联反应越来越多的被用于机硫醚、亚砒以及砒等化合物的简洁合成。本文主要围绕基于过渡金属催化二氧化硫插入的偶联反应制备有机砒化合物这一主题进行了综述。

关键词

过渡金属催化, 二氧化硫替代物, 有机砒化合物

Synthesis of Organic Sulfones by Transition Metal-Catalyzed Coupling of SO₂ Surrogates

Yaoyao Lu

College of Chemistry and Materials Science, Zhejiang Normal University, Jinhua Zhejiang

Received: May 1st, 2023; accepted: May 21st, 2023; published: May 31st, 2023

Abstract

Due to the characteristics of SO₂ surrogates, such as simplicity, economy, safety, and ease of operation, the strategy of introducing SO₂ into organic frameworks to construct sulfones through SO₂ surrogates has attracted widespread interest among organic chemists. In recent years, transition metal-catalyzed coupling reactions have increasingly been used for the concise synthesis of organic sulfides, sulfoxides, and sulfones. This article reviews the topic of preparing organic sulfone compounds based on transition metal-catalyzed sulfur dioxide insertion coupling reactions of SO₂ surrogates.

文章引用: 卢瑶瑶. 二氧化硫替代物参与的过渡金属催化偶联反应合成有机砒化合物[J]. 分析化学进展, 2023, 13(2): 232-241. DOI: 10.12677/aac.2023.132027

Keywords

Transition Metal Catalysis, SO₂ Surrogates, Organic Sulfones

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

作为有机硫化化合物的分支——砒，是一种应用范围非常广的生物活性分子。砒结构具有稳定以及良好的药理活性的特征让其在药学领域当中的应用价值非常的高。含砒类药物抗菌效果非常显著[1] [2]。近十年来，SO₂ 替代物参与的多组分偶联反应合成有机砒的反应策略受到了极大关注，相关反应被大量报道出来。常见的固体 SO₂ 替代物主要有 Na₂S₂O₅、K₂S₂O₅、Na₂S₂O₄、DABSO (双(二氧化硫)-1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷加合物)等。与传统的通过氧化或者预制备砒试剂来制备砒的途径相比，使用 SO₂ 替代物在反应过程中原位释放 SO₂ 分子，并将其插入到有机分子骨架中来合成有机砒化合物，具有多种优点，如避免了有毒的 SO₂ 气体的使用、操作简单、步骤经济、原料易得、具有良好的底物普适性以及优秀的官能团耐受性等。已报道的 SO₂ 替代物参与的偶联反应大多通过自由基反应途径[3] [4]。除了参与自由基偶联反应以外，SO₂ 替代物释放的 SO₂ 还能插入到过渡金属 - 碳键之间形成过渡金属 - 硫键，进一步官能团化得到各种有机砒。本文主要对 SO₂ 替代物参与的过渡金属催化二氧化硫插入的偶联反应制备有机砒化合物相关研究进行了综述。

2. SO₂ 替代物参与的过渡金属催化偶联反应合成砒

2.1. 基于 SO₂ 插入反应的一锅两步法合成有机砒

2.1.1. 芳基卤代物、二氧化硫替代物以及亲电试剂的反应

第一种途径就是利用二氧化硫替代物通过过渡金属催化一锅两步法合成砒。第一步在过渡金属催化条件下先生成不用分离的亚磺酸根离子，第二步直接和亲电试剂生成砒类化合物。2013 年，Mascitti 和他的同事们首次发展了醋酸钯催化的碘代芳烃和 K₂S₂O₅ 一锅两步制备芳基苄基砒和芳基磺酰胺衍生物的反应[5]。该反应过程分两步进行：第一步，K₂S₂O₅ 释放的 SO₂ 插入到 Ar-Pd 物种的 C-Pd 键之间形成 ArSO₂Pd 物种，进一步解离出 ArSO₂⁻ 阴离子；第二步，ArSO₂⁻ 阴离子作为亲核试剂与额外加入的亲电试剂如卤代烃或 NBS/胺发生亲核取代反应分别生成相应的砒或磺酰胺衍生物(图 1)。

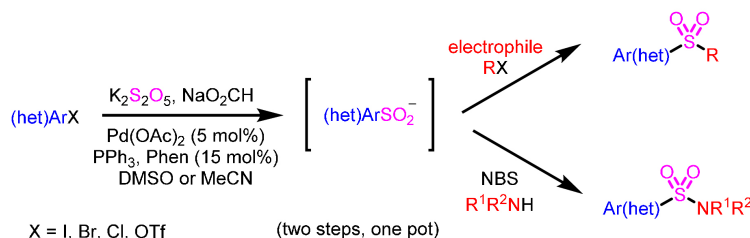


Figure 1. Pd(II) catalyzed synthesis of sulfones from aryl halides and K₂S₂O₅

图 1. 钯(II)催化卤代芳烃和焦亚硫酸钾反应合成有机砒

2014 年, Willis 及其同事报道了醋酸钯催化的芳基卤代物和 DABSO 的磺基化反应, 得到的 ArSO_2^- 阴离子中间体被不同的亲电试剂如 α -溴代酯、二芳基碘苯、卤代烃、二氯亚砷、环氧乙烷等捕获, 一锅两步的实现一系列芳基磺衍生物的高效合成, 充分展示了该方法的通用性(图 2) [6]。

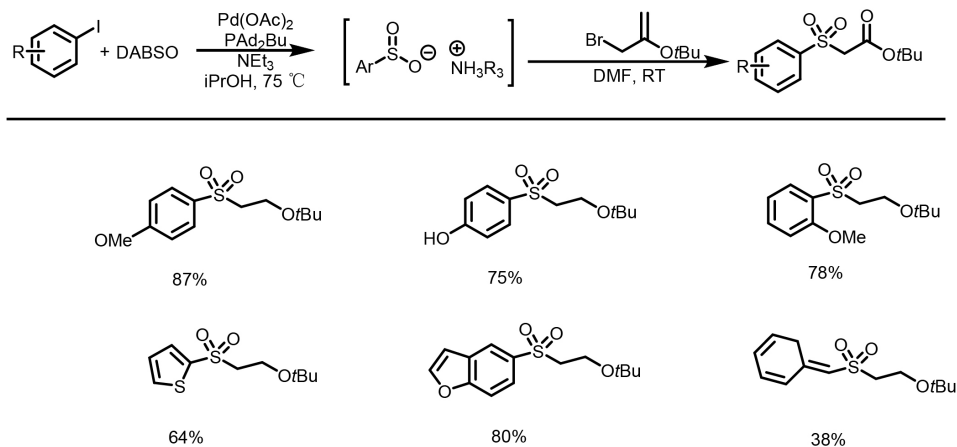


Figure 2. Pd(II) catalyzed synthesis of sulfones from aryl halides and DABSO

图 2. 钯(II)催化卤代芳烃和 DABSO 反应合成有机磺

之后, Willis 及其同事利用该一锅两步法策略, 实现了钯催化溴代芳烃、DABSO 以及氟试剂 NFSI 的磺基化反应, 以中等到良好的收率合成了多种磺酰基氟化物。PdCl₂(AmPhos)₂/Et₃N/*i*PrOH 催化体系可以容忍各种敏感的官能团(如氯、硫醚、氨基等)和杂环(如吡啶、吡啶、唑类、噻吩等), 具有非常优秀的底物普适性, 进而被用于多种药物分子的高效合成[7] (图 3)。

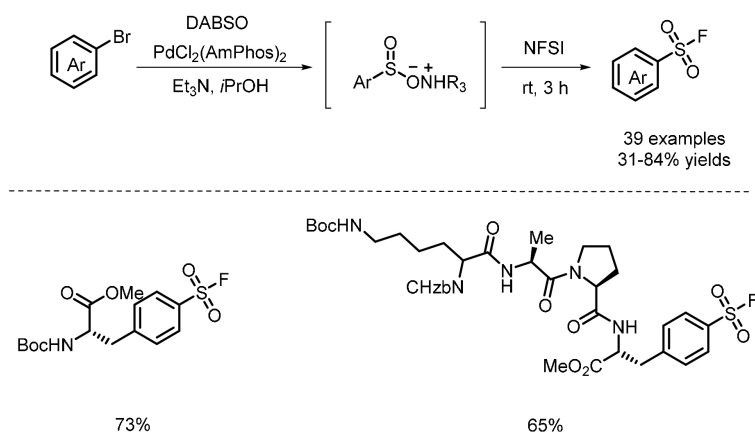


Figure 3. One-pot Pd(II)-catalyzed synthesis of sulfonyl fluorides

图 3. 钯(II)催化一锅两步合成磺酰基氟化物

2.1.2. 有机金属试剂、二氧化硫替代物以及亲电试剂的反应

除了芳基卤代物, 有机金属试剂也可以与二氧化硫替代物反应得到芳基亚磺酸根阴离子, 继而发生进一步官能化反应。2013 年, Willis 课题组实现了钯催化芳基锂试剂、DABSO 以及芳基碘代物的三组分一锅两步法合成二芳基磺的反应。在该反应历程中, 芳基锂试剂首先与 DABSO 在室温反应得到芳基亚磺酸锂; 芳基亚磺酸锂与芳基碘代物在金属钯催化下偶联反应得到二芳基磺。此外, 作者还利用双卤代

喹啉作为原料合成一种含砷药物,证实了该方法在药物开发领域的潜在应用价值[8] (图 4)。

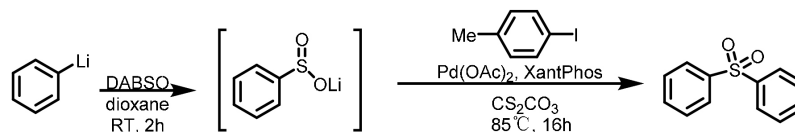


Figure 4. Palladium(II)-catalyzed synthesis of sulfone derivatives from aryl lithium reagents and DABSO

图 4. 钯(II)催化芳基锂试剂和 DABSO 一锅两步生成有机砷衍生物

2014 年, Toste 课题组报道了首例金催化芳基硼酸、 $K_2S_2O_5$ 以及苄溴的三组分一锅两步法合成芳基苄基砷的反应。与有机锂试剂与二氧化硫替代物的反应不同的是, 芳基硼酸与二氧化硫替代物 $K_2S_2O_5$ 反应生成芳基亚磺酸盐的过程需要金的介导。该反应的具体机理是: 芳基硼酸与一价的金通过转金属化作用生成芳基金物种; 二氧化硫插入到芳基金的 C-Au 键之间生成芳基亚磺酸金中间体; 该中间体经过配体交换生成芳基亚磺酸盐, 同时释放出一价金催化剂; 芳基亚磺酸盐与亲电试剂发生亲核取代反应生成芳基苄基砷产物[9] (图 5)。

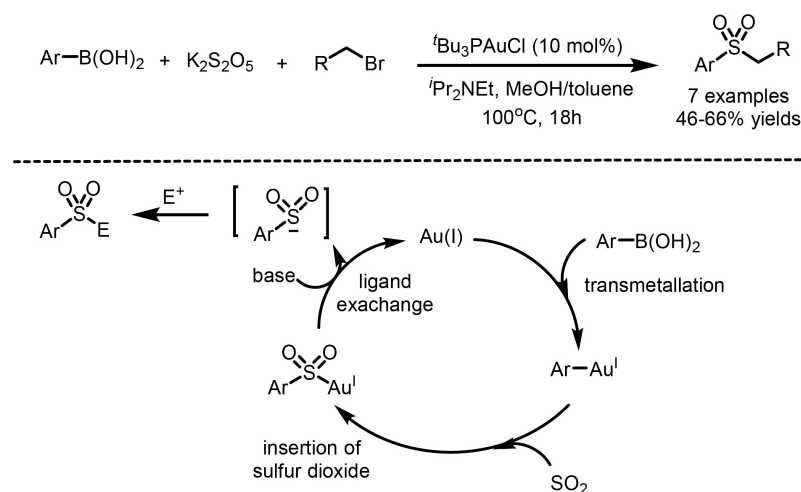


Figure 5. Au(I)-catalyzed synthesis of sulfone derivatives from aryl boronic acids and $K_2S_2O_5$

图 5. 金(I)催化芳基硼酸和 $K_2S_2O_5$ 一锅两步生成有机砷衍生物

之后, 涂涛课题组报道了 *N*-杂环卡宾钯络合物催化(杂)芳基或烯基硼酸与焦亚硫酸钾和各种烷基卤化物通过一锅两步法生成芳基有机砷衍生物的反应。*N*-杂卡宾配位的钯(II)表现出极高的反应活性, 可以以优秀到定量的收率合成结构多样的有机砷, 大大拓展了有机硼酸和卤代烃的底物范围[10] (图 6)。

2016 年 Willis 及其同事使用钯(II)催化剂体系, 使芳基、杂芳基和烯基硼酸与 DABSO 发生砷基化反应转化为亚磺酸阴离子, 实现了硼酸化合物向相应亚磺酸盐的快速转化。亚磺酸根离子作为亲核试剂进一步进攻 C 基或 N 基亲电试剂从而转化为多种有机砷衍生物(图 7) [11]。

除了利用钯催化硼酸通过一锅两步法插入二氧化硫合成有机砷衍生物以外, 钴、铜、镍等金属也能够介导 SO_2 的固定。Willis 及其同事分别在 2017 年[12]和 2019 年[13]实现了 Cu(I)和 Ni(II)催化硼酸与二氧化硫替代物 DABSO 的偶联反应, 高产率的生成了亚磺酸根离子, 并进一步与亲电试剂如卤代芳基、

卤代烷烃、溴乙酸叔丁酯等结合生成各类有机砜衍生物(图 8)。

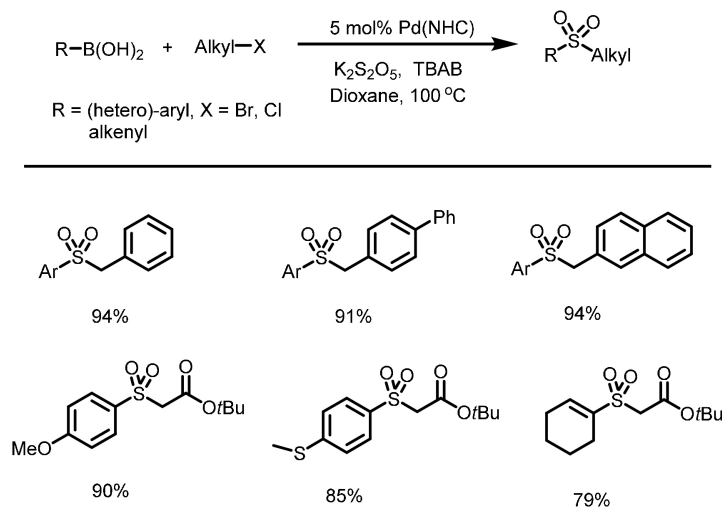


Figure 6. Pd(NHC)-catalyzed synthesis of sulfone derivatives from organoboronic acids and $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$

图 6. 卡宾钯催化有机硼酸和 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 一锅两步生成有机砜衍生物

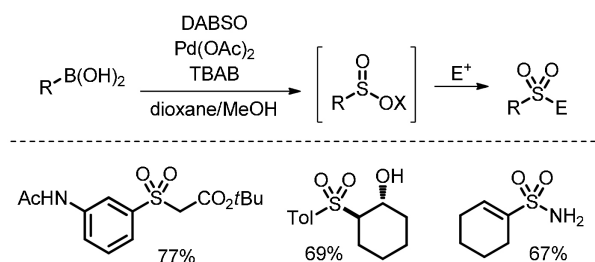


Figure 7. Pd(OAc) $_2$ -catalyzed synthesis of sulfone derivatives from boronic acids and DABSO

图 7. 醋酸钯催化硼酸和 DABSO 一锅两步生成有机砜衍生物

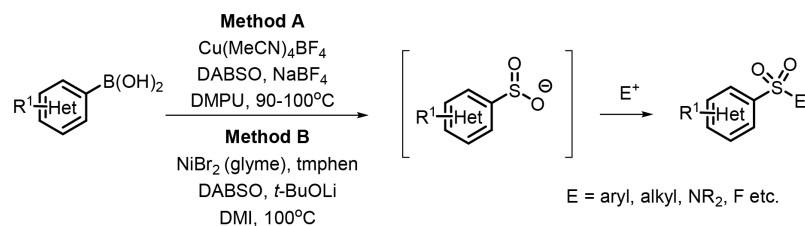


Figure 8. Synthesis of organic sulfones by copper (I) or nickel (II) catalyzed SO_2 insertion of boronic acids

图 8. Cu(I)或 Ni(II)催化硼酸插入二氧化硫一锅两步合成有机砜

另外, 吴劼及其同事使用过渡金属钴作为催化剂实现了芳基硅试剂与 SO_2 替代物 DABSO 的砜基化反应, 生成的芳基亚磺酸根离子作为亲核试剂与溴代烷烃发生亲核取代反应, 以中等的收率得到芳基烷基砜化合物。该廉价金属钴催化的砜基化反应代表了首个 SO_2 替代物与有机硅试剂的偶联反应实例, 并表现出相对优秀的底物普适性和官能团耐受性[14] (图 9)。

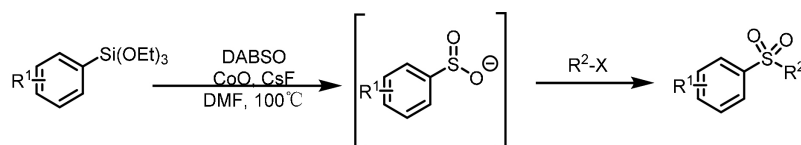


Figure 9. Synthesis of organic sulfones by cobalt catalyzed SO_2 insertion of aromatic silicones

图 9. 钴催化芳基硅插入二氧化硫一锅两步合成有机砜

2.2. 基于过渡金属催化 SO_2 插入反应的一步法制备有机砜

尽管一锅两步法制备有机砜的策略具有许多优点如优秀的通用性、良好的官能团耐受性和底物普适性，但第一步反应后大多因为需要更换反应条件而进行额外的纯化或浓缩等处理，导致这种反应策略的实验操作非常繁琐。因此，发展 SO_2 替代物参与的过渡金属催化多组分底物的直接交叉偶联反应显得十分必要。

2.2.1. 过渡金属催化 SO_2 插入的磺酰胺化反应

2010 年 Willis 及其同事报道了首例 SO_2 替代物参与的过渡金属催化多组分底物的直接交叉偶联反应[15]。之后，吴劫及其同事实现了过渡金属催化的卤代芳烃、DABSO 和肼三组分直接磺酰胺化反应，一步生成芳基磺酰肼衍生物[16]。该反应的机理如下：首先，卤代芳烃 Ar-X 与 Pd(0) 经氧化加成过程，得到 ArPd(II) 物种；之后， SO_2 插入到 C-Pd 键之间生成 $\text{ArSO}_2\text{Pd(II)}$ 中间体；最后，肼在碱的作用下经配体交换结合到 $\text{ArSO}_2\text{Pd(II)}$ 中间体上，进一步发生还原消除反应生成芳基磺酰肼化合物，并释放出 Pd(0) ，完成反应循环(图 10)。

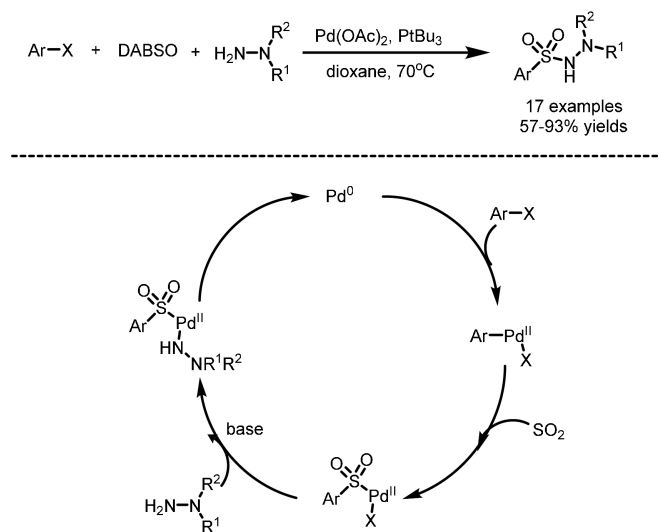


Figure 10. Pd(II)-catalyzed aminosulfonylation of aryl halides

图 10. 钯(II)催化芳基卤化物的氨基磺酰化反应

之后，Willis 及其同事实现了铜催化芳基硼酸、DABSO 和吗啉的三组分磺酰胺化反应[17]。反应所使用的三氟甲磺酸铜催化剂、联吡啶配体、DABSO、芳基硼酸和有机胺底物均是廉价且商业可得反应试剂，显示出该反应潜在的工业应用价值。另外，该反应具有非常优秀的底物普适性和官能团耐受性，并被用于多种药物分子的高效合成，显示出该反应良好的通用性以及药物和农药合成领域潜在的实用

价值(图 11)。

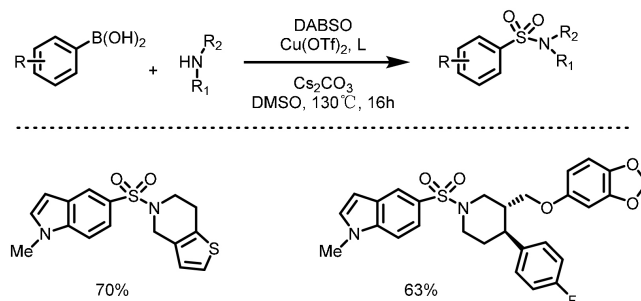


Figure 11. Copper catalyzed direct coupling reaction of arylboronic acids, morpholines, and DABSO

图 11. Cu(II)催化芳基硼酸、吗啉和 DABSO 三组分直接偶联反应

2.2.2. 过渡金属催化 SO_2 插入的 Suzuki 偶联反应

2015 年, Smith 及其同事报道了二价钯催化芳基硼酸、卤代烃和焦亚硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$)的直接交叉偶联反应,一步得到芳基烷基磺衍生物[18]。该课题组成功分离得到芳基亚磺酸钯二聚体中间体,并用 X-Ray 单晶衍射证实了其结构。该稳定的二聚体中间体的形成,使得 ArSO_2^- 阴离子难以从过渡金属钯上脱落下来,进而能够继续与未活化的烷基卤代物发生反应,一步生成芳基烷基磺(图 12)。

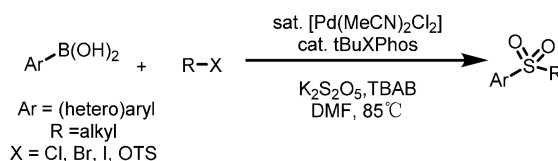


Figure 12. Pd catalyzed direct coupling reaction of arylboronic acids, alkyl halides, and $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$

图 12. 钯催化芳基硼酸、卤代烃和焦亚硫酸钾三组分直接偶联反应

2016 年,吴劫课题使用芳基硅试剂代替芳基硼酸,开发了铜(I)催化二氧化硫插入的 Suzuki 偶联反应。与钯催化二氧化硫插入的 Suzuki 偶联反应相比,廉价的铜催化剂的使用,使得该有机磺的合成方法具有更好的通用性。此外该反应不需要使用敏感的膦配体,表现出良好的官能团容忍性[19] (图 13)。

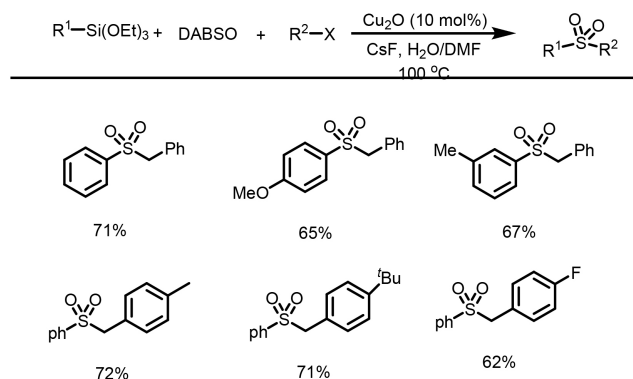


Figure 13. Pd catalyzed direct coupling reaction of arylsilicons, alkyl halides, and DABSO

图 13. 钯催化芳基硅、卤代烃和 DABSO 三组分直接偶联反应

2.2.3. 过渡金属催化 SO₂ 插入的 C-H 键活化官能团化反应

另外, SO₂ 替代物参与的过渡金属催化下 C-H 键活化官能团化反应也取得了关键突破。曲阜师范大学王华教授课题组利用铜催化剂区域选择性的活化断裂 C-H 和 C-X 键, 实现了 SO₂ 插入的磺基化反应 [20]。在该反应中, 一价的 Cu(I) 与 Ar-X 反应生成 ArCu(III) 物种; 插入 DABSO 释放的 SO₂ 插入到 ArCu(III) 的 C-Cu 键之间形成 ArSO₂Cu(III) 中间体; 之后, ArSO₂Cu(III) 与杂环 C-H 键发生亲电金属化, 进一步经还原消除过程生成最终产物磺。这种一步合成有机磺的策略反应条件温和, 无需使用预活化的芳基重氮盐、有机金属试剂以及碘鎓盐, 操作简便、步骤经济, 具有明显的合成优势和光明的应用前景(图 14)。

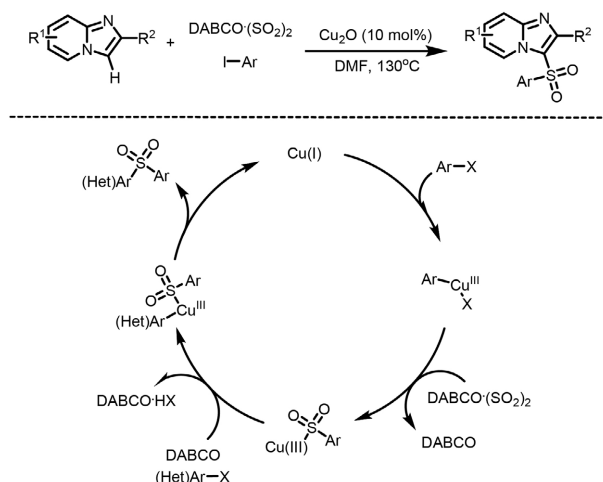


Figure 14. Cu-catalyzed C-H activation/sulfonylation
图 14. 铜催 C-H 活化磺基化反应

吴劫课题组使用 DABSO 作为固体二氧化硫源, 实现了吲哚与芳基重氮盐的 C-H 键活化/磺化反应, 以令人满意的收率合成了一系列吲哚磺 [21]。经过机理实验验证, 作者指出该反应经历一个自由基参与的 Pd(II)/Pd(IV) 循环过程(图 15)。之后, 吴劫课题组和夏成才课题组使用氨基喹啉酰胺作为底物, 分别实现了钯和钴催化的 C-H 磺酰化反应 [22] [23]。

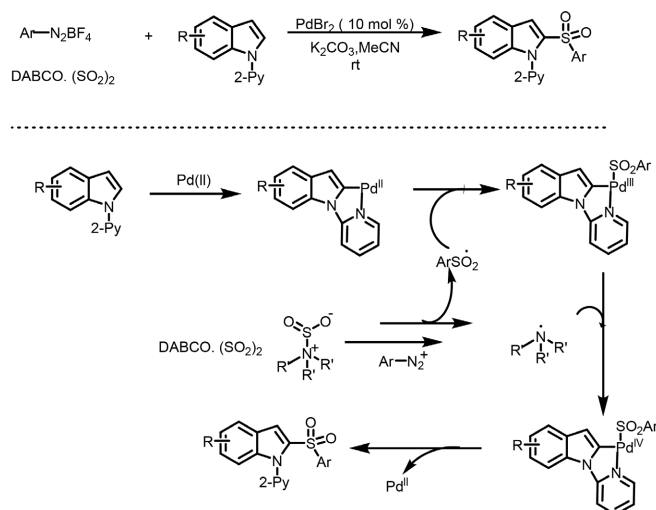


Figure 15. Pd(II)-catalyzed C-H activation/sulfonylation of indoles
图 15. 钯(II)催化吲哚的 C-H 键活化磺酰化反应

2.2.4. 钯催化 SO_2 插入的还原偶联反应

最近, 姜雪峰课题组实现了首例钯催化芳基卤代物、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 和 卤代烷烃的直接还原偶联反应[24]。与芳基卤代物、二氧化硫替代物和 卤代烷烃一锅两步法合成芳基烷基砜的反应, 该一步偶联合成法需要使用当量的还原金属 Sn。该反应的机理是: 还原金属 Sn 的存在下, 溴代烃和焦亚硫酸钠通过单电子转移过程形成烷基亚磺酸根阴离子; 烷基亚磺酸根阴离子经配体交换插入到芳基钯中间体中, 最后还原消除得到不同类的芳基砜(图 16)。

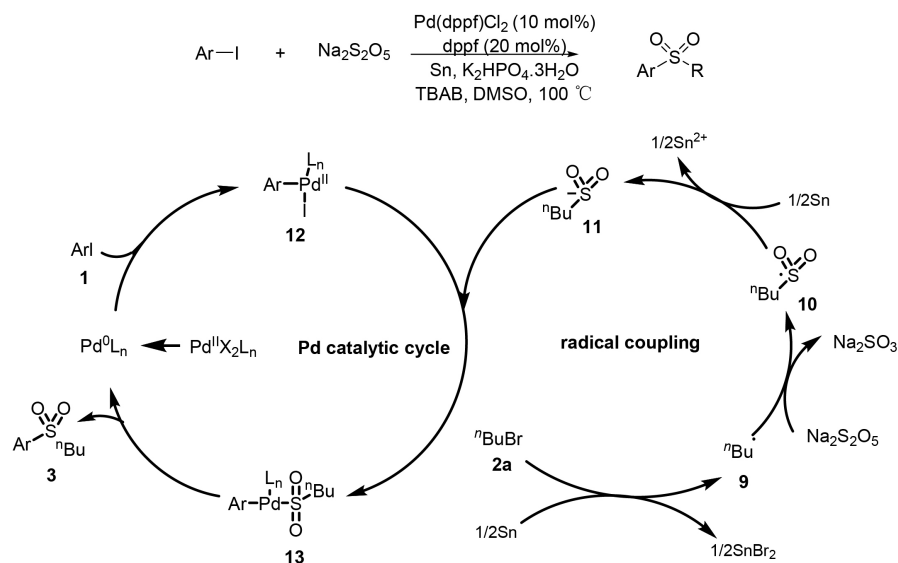


Figure 16. Pd-catalyzed reductive cross-coupling of aryl iodides, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ and aryl halides
图 16. 钯催化芳基碘代物、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 以及 卤代烷烃的三组分还原偶联反应

3. 总结

本文简要综述了近年来 SO_2 替代物参与的过渡金属催化二氧化硫插入的偶联反应。固体 SO_2 替代物代替有毒的 SO_2 气体, 使得这种过渡金属催化二氧化硫插入反应具有多种优点, 如操作简单、环境友好、步骤经济、通用高效以及具有广泛的底物和官能团耐受性等。目前, SO_2 替代物参与的过渡金属催化偶联反应合成有机砜化合物的反应仍处于发展的初级阶段, 相关反应实例报道相对较少。因此, 开发更加多样的过渡金属催化的官能化反应类型, 丰富 SO_2 替代物制备有机砜的合成方法库, 进一步利用相关方法高效合成各种具有生物活性的有机砜类药物和天然产物分子是未来发展的方向。

参考文献

- [1] Zhang, Q.Q., Ying, G.G. and Pan, C.G. (2015) Comprehensive Evaluation of Antibiotics Emission and Fate in the River Basins of China: Source Analysis, Multimedia Modeling and Linkage to Bacterial Resistance. *Environmental Science & Technology*, **49**, 6772-6782. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00729>
- [2] Phillips, I., Casewell, M. and Cox, T. (2004) Does the Use of Antibiotics in Food Animals Pose a Risk to Human Health A Critical Review of Published Data. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, **53**, 28-52. <https://doi.org/10.1093/jac/dkg483>
- [3] Ye, S., Yang, M. and Wu, J. (2020) Recent Advances in Sulfonylation Reactions Using Potassium/Sodium Metabisulfite. *Chemical Communications*, **56**, 4145-4155. <https://doi.org/10.1039/D0CC01775B>
- [4] Blum, S.P., Hofman, K., Manolikakes, G. and Waldvogel, S.R. (2021) Advances in Photochemical and Electrochemical Incorporation of Sulfur Dioxide for the Synthesis of Value-Added Compounds. *Chemical Communications*, **57**, 8236-

8249. <https://doi.org/10.1039/D1CC03018C>
- [5] Shavnya, A., Coffey, S.B. and Smith, A.C. (2013) Palladium-Catalyzed Sulfonation of Aryl and Heteroaryl Halides: Direct Access to Sulfones and Sulfonamides. *Organic Letters*, **15**, 6226-6229. <https://doi.org/10.1021/ol403072r>
 - [6] Emmett, E.J., Hayter, B.R. and Willis, M.C. (2014) Palladium-Catalyzed Synthesis of Ammonium Sulfinates from Aryl Halides and a Sulfur Dioxide Surrogate: A Gas- and Reductant-Free Process. *Angewandte Chemie International Edition*, **53**, 10204-10208. <https://doi.org/10.1002/anie.201404527>
 - [7] Davies, A.T., Curto, J.M. and Bagley, S.W. (2017) One-Pot Palladium-Catalyzed Synthesis of Sulfonyl Fluorides from Aryl Bromides. *Chemical Science*, **8**, 1233-1237. <https://doi.org/10.1039/C6SC03924C>
 - [8] Emmett, E.J., Hayter, B.R. and Willis, M.C. (2013) Palladium-Catalyzed Three-Component Diaryl Sulfone Synthesis Exploiting the Sulfur Dioxide Surrogate DABSO. *Angewandte Chemie International Edition*, **52**, 12679-12683. <https://doi.org/10.1002/anie.201305369>
 - [9] Johnson, M.W., Bagley, S.W., Mankad, N.P., Bergman, R.G., Mascitti, V. and Toste, F.D. (2014) Application of Fundamental Organometallic Chemistry to the Development of a Gold-Catalyzed Synthesis of Sulfinates Derivatives. *Angewandte Chemie International Edition*, **53**, 4404-4407. <https://doi.org/10.1002/anie.201400037>
 - [10] Zhu, H., Shen, Y., Deng, Q., Chen, J. and Tu, T. (2017) Pd(NHC)-Catalyzed Alkylsulfonylation of Boronic Acids: A General and Efficient Approach for Sulfone Synthesis. *Chemical Communications*, **53**, 12473-12476. <https://doi.org/10.1039/C7CC05851A>
 - [11] Deeming, A.S., Russell, C.J. and Willis, M.C. (2016) Palladium(II)-Catalyzed Synthesis of Sulfinates from Boronic Acids and DABSO: A Redox-Neutral, Phosphine-Free Transformation. *Angewandte Chemie International Edition*, **55**, 747-775. <https://doi.org/10.1002/anie.201508370>
 - [12] Chen, Y. and Willis, M.C. (2017) Copper(I)-Catalyzed Sulfonylative Suzuki-Miyaura Cross-Coupling. *Chemical Science*, **8**, 3249-3253. <https://doi.org/10.1039/C6SC05483H>
 - [13] Lo, P.K.T., Chen, Y. and Willis, M.C. (2019) Nickel(II)-Catalyzed Synthesis of Sulfinates from Aryl and Heteroaryl Boronic Acids and the Sulfur Dioxide Surrogate DABSO. *ACS Catalysis*, **9**, 10668-10673. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b04363>
 - [14] Zheng, D., Mao, R. and Wu, J. (2016) A General Route to Sulfones via Insertion of Sulfur Dioxide Promoted by Cobalt Oxide. *Organic Chemistry Frontiers*, **3**, 985-999. <https://doi.org/10.1039/C6QO00099A>
 - [15] Nguyen, B., Emmett, E.J. and Willis, M.C. (2010) Palladium-Catalyzed Aminosulfonylation of Aryl Halides. *Journal of the American Chemical Society*, **132**, 16372-16373. <https://doi.org/10.1039/C6QO00099A>
 - [16] Ye, S. and Wu, J., (2012) A Palladium-Catalyzed Reaction of Aryl Halides, Potassium Metabisulfite and Hydrazine. *Chemical Communications*, **48**, 10037-10039. <https://doi.org/10.1039/c2cc34957d>
 - [17] Chen, Y., Murray, P.R.D. and Willis, M.C. (2018) Direct Copper-Catalyzed Three-Component Synthesis of Sulfonamides. *Journal of the American Chemical Society*, **140**, 8781-8787. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b04532>
 - [18] Shavnya, A., Hesp, K.D. and Smith, A.C. (2015) Palladium-Catalyzed Synthesis of (Hetero)Aryl Alkyl Sulfones from (Hetero)Aryl Boronic Acids, Unactivated Alkyl Halides, and Potassium Metabisulfite. *Angewandte Chemie International Edition*, **54**, 13571-13575. <https://doi.org/10.1002/anie.201505918>
 - [19] Zheng, D., Mao, R., Li, Z. and Wu, J. (2016) A Copper(I)-Catalyzed Three-Component Reaction of Triethoxysilanes, Sulfur Dioxide and Alkyl Halides. *Organic Chemistry Frontiers*, **3**, 359-363. <https://doi.org/10.1039/C5QO00399G>
 - [20] Yang, D., Sun, P., Wei, W., Liu, F., Zhang, H. and Wang, H. (2018) Copper-Catalyzed Regioselective Cleavage of C-X and C-H Bonds: A Strategy for Sulfur Dioxide Fixation. *Chemistry: A European Journal*, **24**, 4423-4427. <https://doi.org/10.1002/chem.201705866>
 - [21] Liu, T., Zhou, W. and Wu, J. (2017) Palladium-Catalyzed Direct C-H Functionalization of Indoles with the Insertion of Sulfur Dioxide: Synthesis of 2-Sulfonated Indoles. *Organic Letters*, **19**, 6638-6641. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.7b03365>
 - [22] Xia, H., An, Y., Zeng, X. and Wu, J. (2017) Palladium-Catalyzed Direct Sulfonylation of C-H Bonds with the Insertion of Sulfur Dioxide. *Chemical Communications*, **53**, 12548-12551. <https://doi.org/10.1039/C7CC07279A>
 - [23] Wang, K., Wang, G., Duan, G. and Xia, C. (2017) Cobalt(II)-Catalyzed Remote C5-Selective C-H Sulfonylation of Quinolines via Insertion of Sulfur Dioxide. *RSC Advances*, **7**, 51313-51317. <https://doi.org/10.1039/C7RA11363C>
 - [24] Meng, Y., Wang, M. and Jiang, X. (2020) Multicomponent Reductive Cross-Coupling of an Inorganic Sulfur Dioxide Surrogate: Straightforward Construction of Diversely Functionalized Sulfones. *Angewandte Chemie International Edition*, **59**, 1346-1353. <https://doi.org/10.1002/anie.201911449>