

硫叶立德参与的特定类型反应 在杂环合成中的应用

张芳芳

浙江师范大学化学与材料科学学院, 浙江 金华

收稿日期: 2025年3月21日; 录用日期: 2025年4月14日; 发布日期: 2025年4月22日

摘要

在杂环化合物的合成方法学中, 硫叶立德因其独特的亲核性与反应多样性展现出显著优势。通过[3 + 2]、[2 + 1]、[4 + 1]等环加成策略, 硫叶立德可实现三元、五元及扩环系的高效构建。目前, 该类反应已成功应用于抗肿瘤药物(如喹啉类化合物)、天然产物(如萜类环丙烷衍生物)及光电功能材料(如噻吩共轭聚合物)的开发, 凸显了其在合成化学中的应用价值。

关键词

杂环化合物, 硫叶立德, 环加成反应

Applications of Sulfur Ylide-Mediated Specific Reaction Types in Heterocyclic Synthesis

Fangfang Zhang

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

Received: Mar. 21st, 2025; accepted: Apr. 14th, 2025; published: Apr. 22nd, 2025

Abstract

In the methodology of heterocyclic compound synthesis, sulfur ylides demonstrate remarkable advantages due to their unique nucleophilicity and reaction diversity. Through [3 + 2], [2 + 1], [4 + 1], and other cycloaddition strategies, sulfur ylides enable efficient construction of three-membered, five-membered, and expanded ring systems. Currently, such reactions have been successfully applied in the development of antitumor agents (e.g., quinoline derivatives), natural products (e.g.,

terpenoid cyclopropane derivatives), and optoelectronic functional materials (e.g., thiophene-based conjugated polymers), highlighting their significant value in synthetic chemistry.

Keywords

Heterocyclic Compounds, Sulfur Ylides, Cycloaddition Reactions

Copyright © 2025 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

杂环化合物是由碳原子与杂原子(如 O、N、S 等)共同构成的环状分子。作为有机合成领域的重要组成部分, 杂环骨架广泛分布在具有药理活性的天然产物分子中, 是组成活性分子的核心骨架之一。根据杂原子种类的差异, 杂环化合物可系统分为含氧(O)、含氮(N)、含硫(S)和含磷(P)杂环。近年来, 随着对天然产物分子研究的不断深入, 杂环骨架在生命活动中的重要作用逐渐被揭示。核酸(嘌呤、嘧啶碱基)、维生素(B₁₂、叶酸)、酶辅因子(血红素、辅酶 A)以及激素(吲哚乙酸)等生物大分子均以杂环为功能核心[1] [2]。

2. 硫叶立德概述

硫叶立德是相邻硫原子和碳原子分别带正负电荷的内鎓盐, 其独特的亲核性, 可以与醛、酮、亚胺及不饱和基团等缺电子化合物发生环加成反应, 构建结构多样的杂环化合物。

根据硫叶立德反应活性及稳定性通常可分为活泼、半稳定和稳定三种类型(图 1)。活泼硫叶立德通常在碳原子上连接有供电子基团。半稳定硫叶立德, 在碳原子上连接的官能团为苄基、烯丙基等。稳定叶立德, 是碳原子相连的基团为吸电子基团。在此, 我们依据硫叶立德反应活性或者官能团复杂程度的不同, 对常见的一些硫叶立德参与构建杂环化合物的反应做了简单介绍。

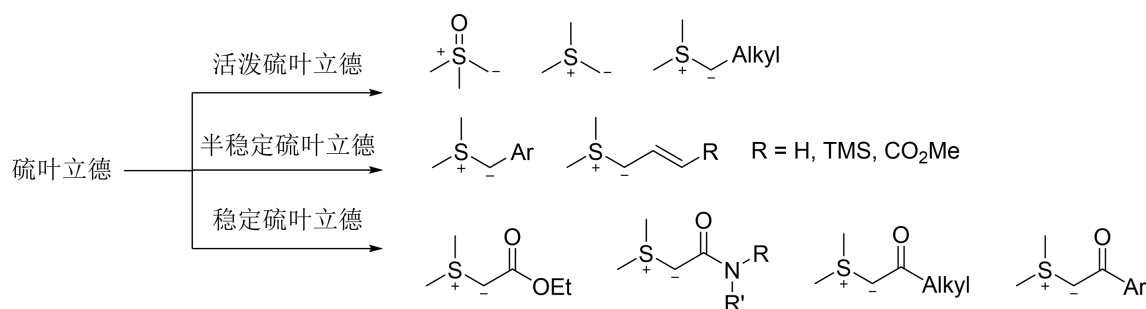


Figure 1. Classification of sulfur ylides

图 1. 硫叶立德的分类

3. 硫叶立德参与构建杂环化合物的研究进展

作为有机合成的关键试剂, 硫叶立德自发现以来始终在杂环构建领域占据核心地位。基于其独特的电子特性与反应多样性, 硫叶立德可精准调控[4 + 2]、[2 + 1]等环加成路径, 为多元杂环骨架的组装提供新策略, 体现了硫叶立德在现代合成方法学中的不可替代性。

3.1. 亚甲基硫叶立德参与构建杂环化合物的反应

早在 20 世纪初, 人们就发现硫叶立德这种化合物。但是, 并未引起关注。1953 年, 德国化学家 Georg Witig 等人用磷叶立德和羰基化合物反应生成烯烃类化合物[3]。于是, 科学家试图拓展至硫叶立德, 硫叶立德才被深入研究。最早主要研究硫叶立德合成环氧乙烷类化合物。

1961 年, Johnson 想要用苄硫叶立德与芳基醛发生反应, 但并未得到预想的烯烃产物, 而是得到了环氧乙烷衍生物[4]。后来, Corey 和 Chaykovsky 两人对硫叶立德继续研究探索, 利用三甲基亚砷、三甲基硫在 NaH 的作用下, 脱质子生成硫叶立德, 硫叶立德与醛、酮、亚胺及缺电子烯烃反应分别生成环氧乙烷、氮杂环丙烷以及环丙烷这类含三元环状骨架的化合物[5]。此后, 发展成为了经典人名反应 Johnson-Corey-Chaykovsky 反应(图 2)。

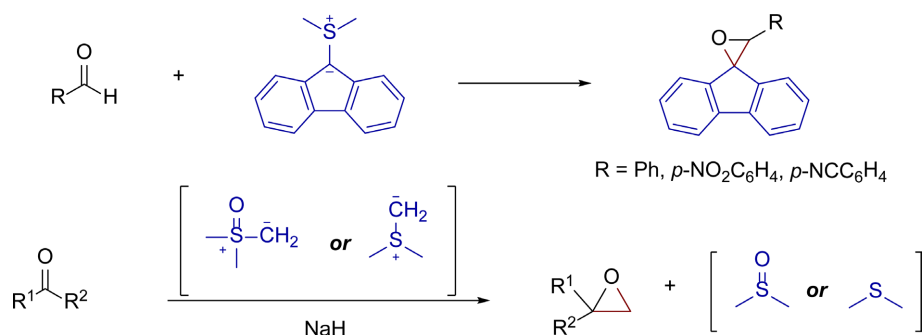


Figure 2. Johnson-Corey-Chaykovsky reaction

图 2. Johnson-Corey-Chaykovsky 反应

2004 年, Borhan 小组[6]研究报道了利用手性环氧乙烷与活泼硫叶立德作用, 成功实现了多种二取代四氢呋喃环衍生物。手性环氧乙烷碱作用下, 发生 Payne 重排(环氧基迁移), 得到热力学更稳定的中间体, 硫叶立德亲核进攻, 分子内环化得到产物。该反应通过 Sharpless 环氧化过程得到手性环氧乙烷, 并且所得产物为天然药物分子的核心骨架。但其区域选择性和底物普适性仍有改进空间(图 3)。

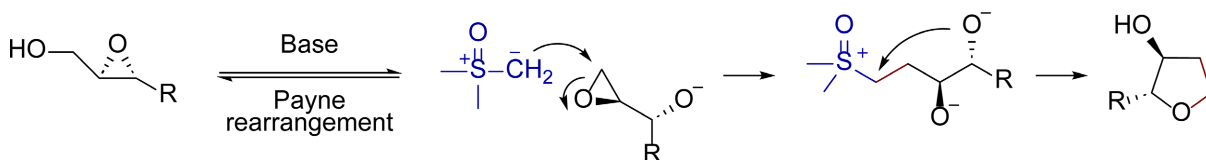


Figure 3. Reaction of chiral epoxides with reactive sulfur ylides leading to disubstituted tetrahydrofuran derivatives

图 3. 手性环氧乙烷与活泼硫叶立德作用生成二取代四氢呋喃环衍生物

3.2. 烯丙基硫盐参与构建杂环化合物的反应

烯丙基硫盐在碱性条件下可通过脱质子化, 生成高活性的中间体。该中间体特殊的电子离域特性给予其多个反应位点, 能够作为一碳、二碳及三碳合成子参与环加成反应, 实现多样化环状结构化合物的模块构建。

3.2.1. 烯丙基硫盐作为一碳合成子

2004 年, Stockman 课题组[7]通过叔丁基亚磺酰亚胺与烯丙基四氢噻吩溴化物衍生的硫叶立德反应, 以高产率、高立体选择性以及优异的非对映选择性, 合成各种烷基或芳基取代的手性乙烯基氮丙啶化合物, 但其区域选择性和底物普适性仍有提升空间(图 4)。

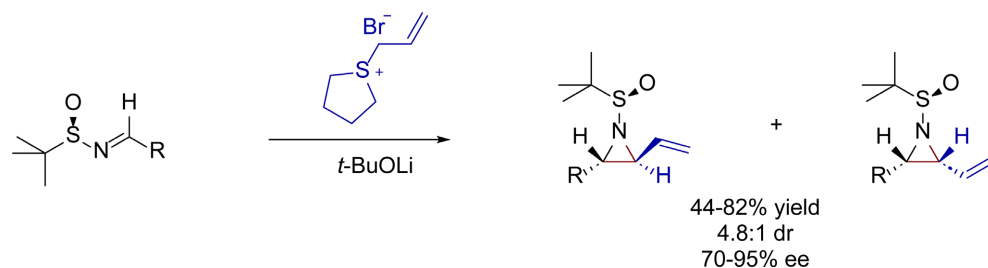


Figure 4. Synthesis of aziridine derivatives from tert-butanefulfinyl imines and sulfur ylides

图 4. 叔丁基亚磺酰亚胺与与硫叶立德制备氮丙啶衍生物

2010 年,唐勇课题组[8]报道了环状酮亚胺与烯丙基类硫叶立德反应高效构建顺式氮丙啶并环类化合物。该反应首先硫叶立德作为亲核试剂进攻环状酮亚胺,形成氮丙啶,零价 Pd 通过氧化加成/迁移/还原消除过程,得到顺式和反式产物的混合物,又因为顺式产物在热力学上更稳定性,因此,产物以顺式为主。该策略通过硫叶立德与 Pd 催化协同,实现了 cis-乙烯基氮丙啶的高效合成,但其催化剂成本与底物局限性仍需改进(图 5)。

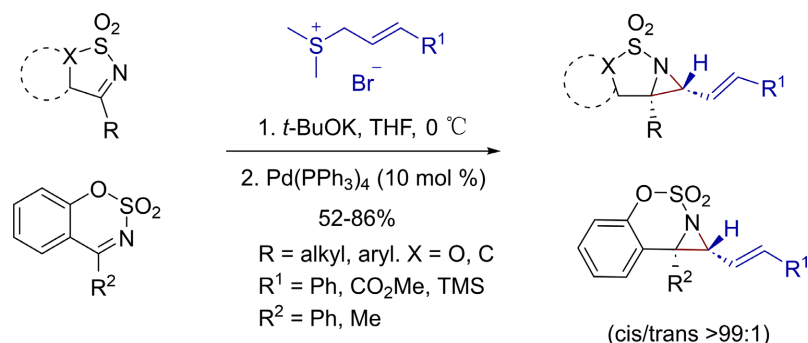


Figure 5. Synthesis of cyclopropane derivatives from camphor-derived allylic sulfur ylides

图 5. 樟脑衍生烯丙基硫叶立德制备环丙烷衍生物

3.2.2. 烯丙基硫盐作为二碳合成子

2018 年,孟祥太课题组[9]报道硫代金酮衍生物与巴豆酸酯衍生硫叶立德的多米诺反应,成功合成了苯并噻吩并吡喃衍生物和色烯类化合物。该反应首次提出巴豆酸酯衍生硫叶立德作为两碳合成子,在不同反应位点下参与的成环反应。该报道创新之处在于,根据底物的电子特性调控反应路线,合成多种产物骨架(图 6)。

3.2.3. 烯丙基硫盐作为三碳合成子

2018 年,黄课题组[10]开发了硫叶立德与氮杂二烯的多米诺环加成反应,无金属催化下以优异产率合成苯并呋喃并六元或七元氮杂环化合物。巴豆酸衍生硫叶立德通过调控碱,就可以选择性作为 C₂ 或 C₃ 合成子参与反应,体现了硫叶立德多功能性(图 7)。

2019 年, Wang 课题组[11]研究报道了碱诱导串联反应策略,通过原位生成的 1,2-二氮杂-1,3-二烯与巴豆酸衍生硫叶立德的[4 + 2]/[2 + 1]环化反应,高效构建环丙烷并四氢吡嗪类化合物,具有合成应用价值。该反应机理首先在碱性条件下,巴豆酸衍生硫盐去质子化,生成烯丙基叶立德,烯丙基叶立德异构化,与氮杂-1,3-二烯发生 Michael 加成,再经分子内亲核加成,生成中间体 III,最后经氢迁移,分子内亲核取代,脱掉一分子二甲硫醚,最终生成目标产物(图 8)。该策略通过串联环化高效构建了药物相关的双环骨架,其无金属参与和原子经济性优势突出。然而,底物局限性和立体选择性不足是主要短板。未来

研究方向可拓展底物范围(如脂肪族脲的活化)。开发手性催化体系实现不对称合成。

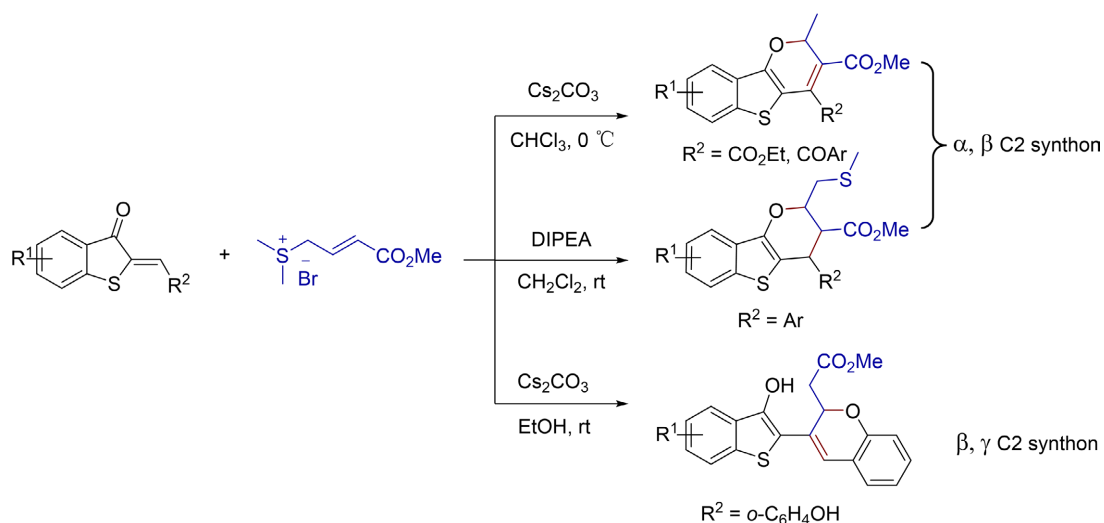


Figure 6. Domino reaction of thiogold ketone derivatives with crotonate-derived sulfur ylides

图 6. 硫代金酮衍生物与巴豆酸酯衍生硫叶立德的多米诺反应

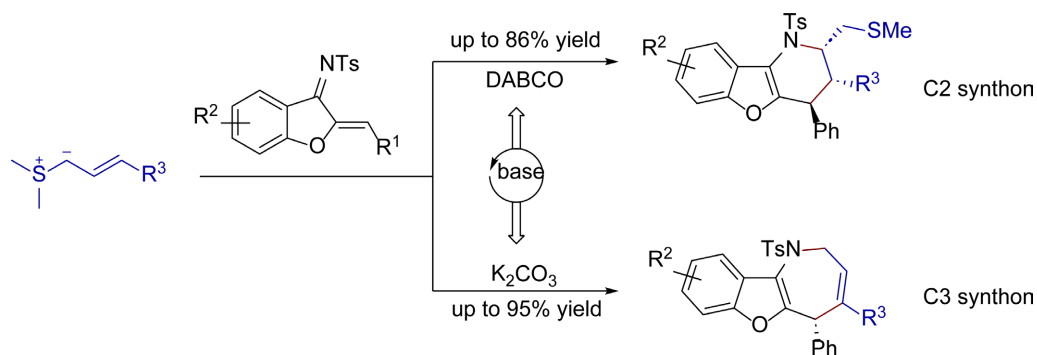


Figure 7. Domino cycloaddition of sulfur ylides with aza-dienes

图 7. 硫叶立德与氮杂二烯的多米诺环加成

3.3. 苯甲酰基硫叶立德参与构建杂环化合物的反应

2022 年, Yang 课题组^[12]首次报道 Baylis-Hillman 加合物与硫叶立德[4 + 1]环加成, 实现了生物活性分子 α -烯基内酯类衍生物的合成。所得高收率产物, 且条件相对温和。该策略通过[4 + 1]环加成高效构建了 α -烯基内酯骨架, 其无金属参与和原子经济性优势突出。然而, 立体选择性不足和部分底物局限性是主要短板(图 9)。

周课题组^[13]在 2023 年成功实现了邻磺酰胺基醛亚胺与硫叶立德[4 + 1]环加成反应, 高效合成了一系列 2,3-二取代吡啶衍生物。该策略机理推测是: 铊盐在碱条件下生成硫叶立德, 与邻磺酰胺基醛亚胺发生迈克尔加成, 经质子转移, 分子内亲核取代, 脱掉一分子硫醚, 最终获得目标产物。该策略通过[4 + 1]环加成高效构建了药效核心吡啶骨架, 其高非对映选择性和无金属参与的优势显著。然而, 对映选择性不足和部分底物局限性仍需改进(图 10)。

3.4. 炔丙基铊盐参与构建杂环化合物的反应

炔丙基铊盐在碱性环境下, 脱质子生成联烯硫叶立德。该硫叶立德参与环化反应机理特殊之处在于,

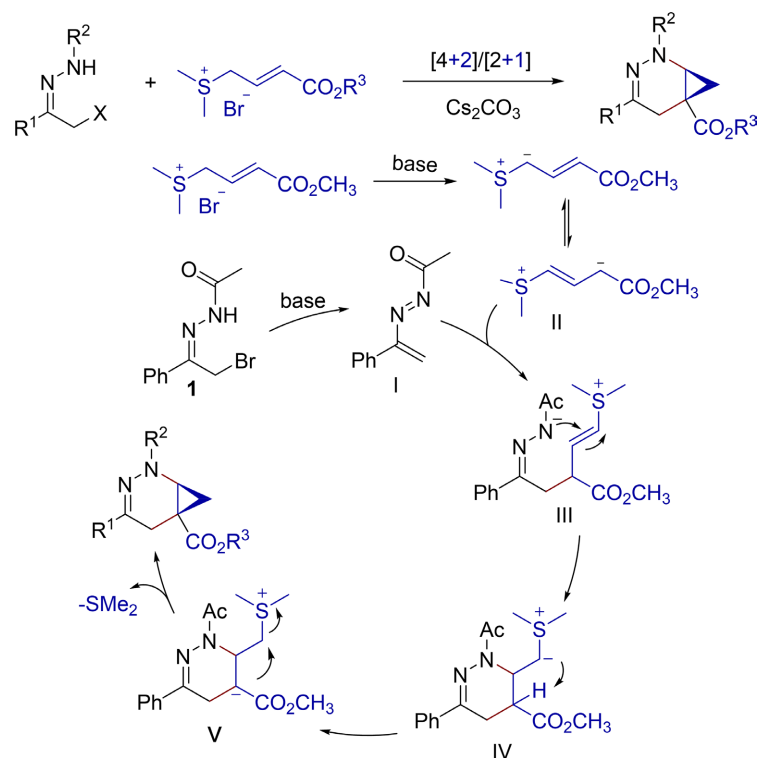


Figure 8. Synthesis of heterocyclic compounds from α,β -unsaturated ketones and allylic sulfonium salts
图 8. α,β -不饱和酮与烯丙基磺盐制备杂环化合物

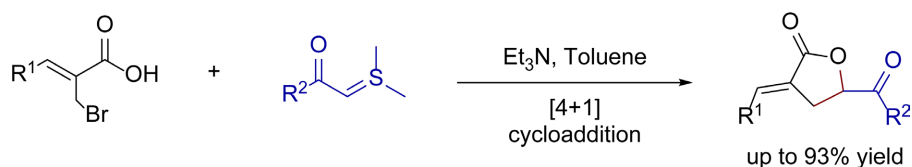


Figure 9. Synthesis of α -alkenyl lactone derivatives via [4 + 1] cycloaddition of Baylis-Hillman adducts with sulfur ylides
图 9. Baylis-Hillman 加合物与硫叶立德[4 + 1]环加成制备 α -烯基内酯类衍生物

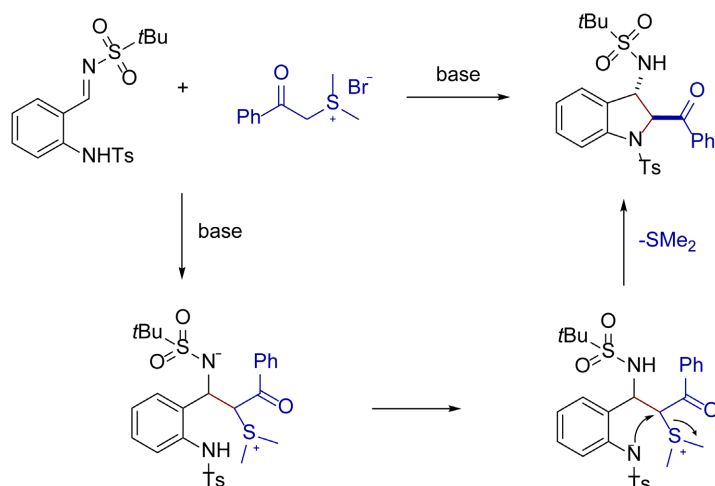


Figure 10. Synthesis of 2,3-disubstituted indoline derivatives via [4 + 1] cycloaddition of *o*-sulfonamido aldimines with sulfur ylides
图 10. 邻磺酰胺基醛亚胺与硫叶立德[4 + 1]环加成制备 2,3-二取代吲哚啉衍生物

亲核试剂进攻位点是联烯硫叶立德的 β -碳原子, 所得中间体的 α -碳原子进而作为反应位点参与环加成。炔丙基铈盐在合成化学中, 普遍作为一碳, 二碳合成子参与环加成, 实现复杂分子的构建, 但是随着化学家深入研究, 炔丙基铈盐已经成功作为三碳合成子参与反应。炔丙基硫叶立德参与的环加成反应是构建环状化合物的有效途径之一。

3.4.1. 炔丙基铈盐作为一碳合成子

2018 年, 黄有课题组[14]首次报道炔丙基铈盐参与的[5 + 1]环化反应, 该反应利用炔丙基铈盐与二氢吲哚-2-苯酚为底物, 以铈盐的 β -碳作为一碳合成子, 在温和条件下合成了含硫醚基团的吲哚并 4H-苯并[e][1,3]恶嗪类化合物(图 11)。

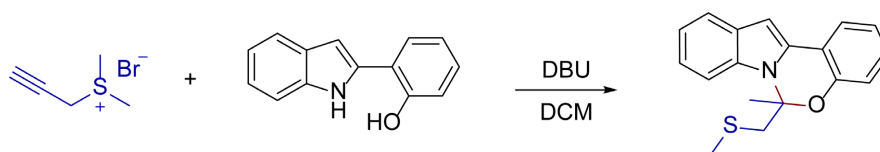


Figure 11. [5 + 1] Cyclization of propargylic sulfonium salts with indoles

图 11. 炔丙基铈盐与吲哚的[5 + 1]环化反应

2021 年, 黄课题组[15]首次实现了炔丙基铈盐与丙烯腈的串联 Corey-Chaykovsky 环丙烷化/Cloke-Wilson 重排反应, 以优异收率及高非对映选择性构建四取代 2,3-二氢呋喃骨架。对于手性炔丙基铈盐也可以兼容, 得到了具有光学活性的高对映选择性的二氢呋喃(图 12)。

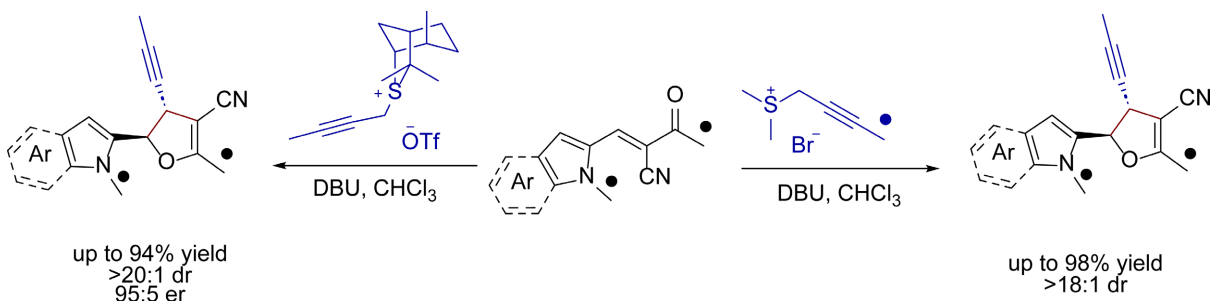


Figure 12. Tandem Corey-Chaykovsky cyclopropanation/Cloke-Wilson rearrangement of propargylic sulfonium salts with acrylonitrile

图 12. 炔丙基铈盐与丙烯腈的串联 Corey-Chaykovsky 环丙烷化/Cloke-Wilson 重排反应

3.4.2. 炔丙基铈盐作为二碳合成子

1994 年, Kanematsu 课题组[16]通过炔丙基铈盐与环状 1,3-二酮反应, 一步实现了双环-3-甲基呋喃的制备。该反应首先炔丙基铈盐经叔丁醇钾活化生成联烯硫叶立德, 硫叶立德的 β -碳进攻二酮烯醇负离子, 随后发生环化形成呋喃环, 同时脱掉一分子二甲硫醚(图 13)。

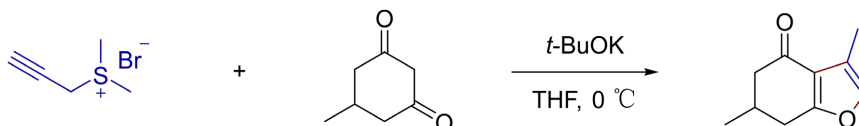


Figure 13. Synthesis of bicyclic 3-methylfurans from propargylic sulfonium salts and cyclic 1,3-diketones

图 13. 炔丙基铈盐与环状 1,3-二酮反应制备双环-3-甲基呋喃

2017 年, 黄课题组[17]报道首例利用炔丙基铈盐作为二碳合成子与对醌胺在碱性条件下发生[3 + 2]

环加成反应, 获得含甲硫基取代的的吲哚-5-酮类化合物。硫醚基团并未离去, 而是作为甲硫基出现在产物中。合成路线的创新也为构建含硫分子骨架提供了有效的途径(图 14)。

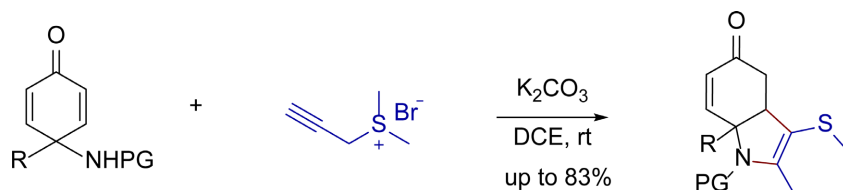


Figure 14. Synthesis of indol-5-one derivatives via [3 + 2] cycloaddition of propargylic sulfonium salts with para-quinamines
图 14. 炔丙基铈盐与对醌胺[3 + 2]环加成制备吲哚-5-酮类化合物

3.4.3. 炔丙基铈盐作为三碳合成子

2024 年, 朱课题组[18]报道了炔丙基铈盐、硫叶立德与亚硝基苯的三组分环化新方法, 高效构建苯并氮杂草骨架。炔丙基作为三碳合成子通过[5 + 2]环加成参与七元杂环构建。该反应中, 硫叶立德对硝基苯亲核进攻, 脱掉一分子二甲硫醚, 形成硝酮中间体。炔丙基铈盐碱性环境下异构化, 发生[3 + 2]环加成, 经历[3,3]- σ 迁移重排, 脱去二甲硫醚, 得到目标产物。该策略通过多组分串联反应高效构建了苯并氮杂草骨架, 其无金属催化和模块化设计优势突出。未来改进方向包括: 提升收率: 优化吸电子底物的反应条件(如添加剂或溶剂效应)。立体控制: 开发手性催化剂或底物导向的不对称合成。机理深化: 通过中间体捕获(如 HRMS)和动力学研究明确限速步骤。应用拓展: 利用产物的氨基和芳基官能团进行衍生化(如交叉偶联、生物活性筛选)(图 15)。

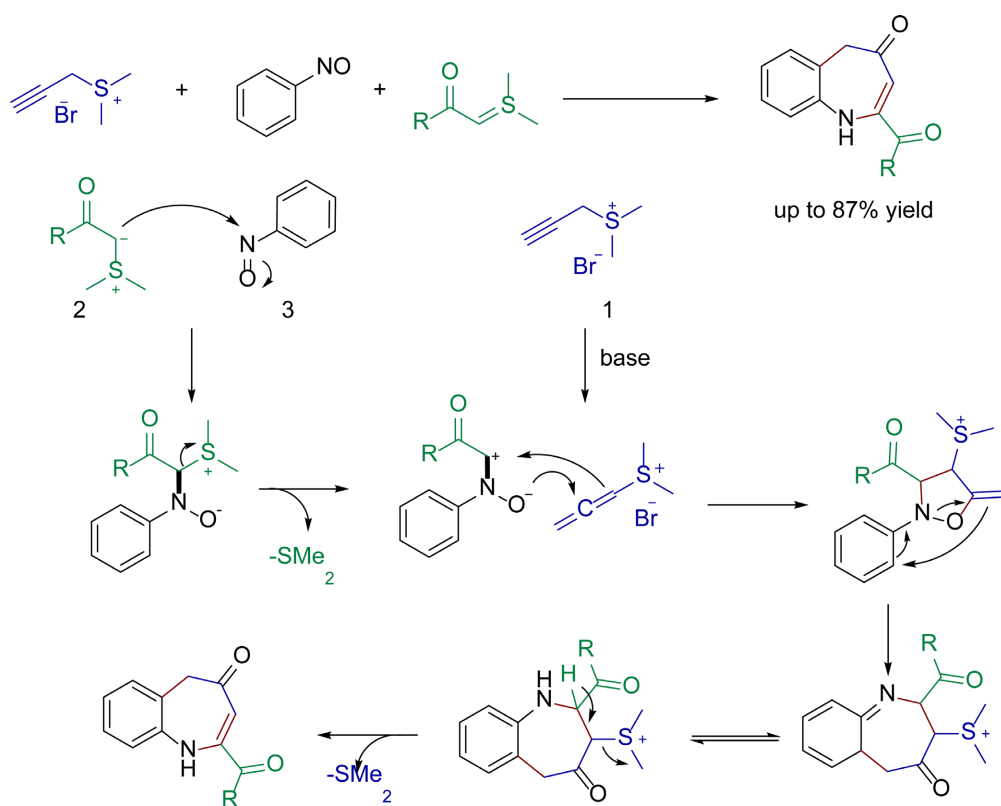


Figure 15. One-pot assembly of benzodiazepine scaffolds from propargylic sulfonium salts, sulfur ylides, and nitrosobenzene
图 15. 炔丙基铈盐与硫叶立德及亚硝基苯一锅法构建苯并氮杂草骨架

3.5. α -芳基乙烯基硫盐参与构建杂环化合物的反应

2015 年, Aggarwal 课题组[19]通过 1,2-或 1,3-氨基醇/二胺类化合物与 α -苯基乙烯基硫盐的反应, 制备了一系列立体结构的含氮杂环化合物。产物骨架是生物活性分子里的重要模块, 具有十分重要的药用价值(图 16)。

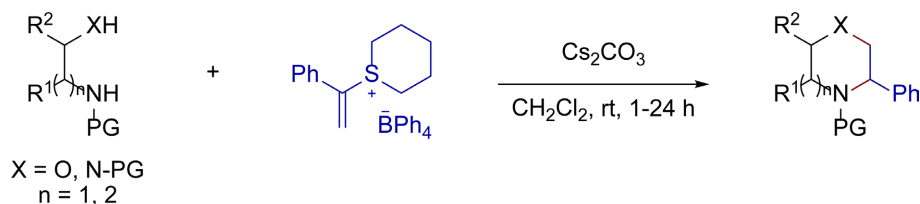


Figure 16. Synthesis of nitrogen-containing heterocycles from 1,2- or 1,3-amino alcohols/diamines and α -phenylethylsulfonium salts

图 16. 1,2-或 1,3-氨基醇/二胺类化合物与 α -苯基乙烯基硫盐制备含氮杂环化合物

2023 年, Li 课题组[20]用碱促进的区域选择性策略, 乙烯基硫盐与重氮化合物的环化反应, 构建 N-乙烯基吡唑类骨架。碱作用下, 重氮化合物脱质子生成重氮阴离子, 与乙烯基硫盐发生[3 + 2]环加成, 经历 N-乙烯基化最终得到优异产率的化合物(图 17)。

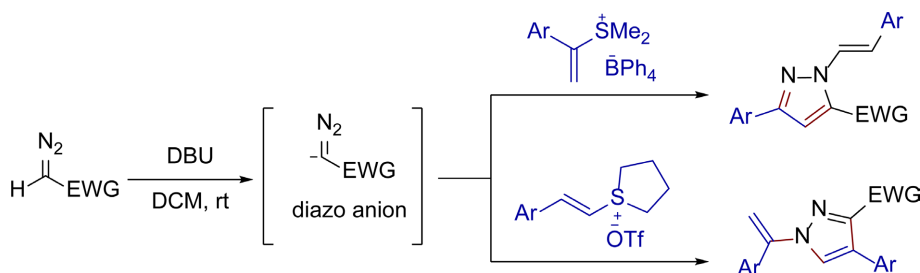


Figure 17. Cyclization of vinyl sulfonium salts with diazo compounds

图 17. 乙烯基硫盐与重氮化合物的环化反应

2014 年, Aggarwal 课题组[21]报道了 α -乙烯基硫盐的合成及其在构建杂环中的应用。以苯乙烯为原料, 通过三步制备 α -乙烯基硫盐, 硫盐与 β -氨基酮发生环化反应, 以优异产率生成杂环产物, 展现出良好的非对映选择性(图 18)。

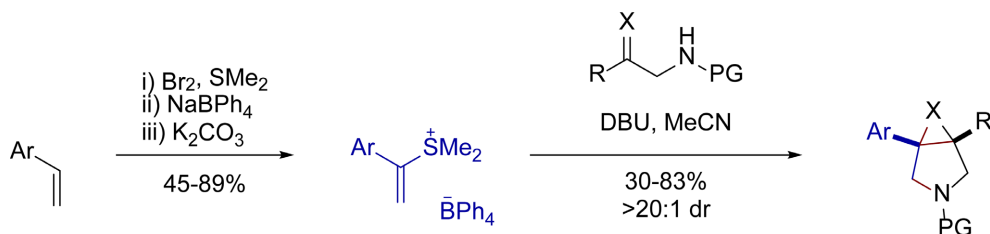


Figure 18. Synthesis of α -aryl vinyl sulfonium salts and their application in constructing fused polyheterocycles

图 18. α -芳基乙烯基硫盐的合成及构建多并杂环

2020 年, Yuan 课题组[22]报道了一种新型[4 + 2]/[2 + 1]环加成策略, 利用 α -芳基乙烯基硫盐与 2-氨基查耳酮或 2-氨基苄基茚二酮的串联环化反应, 高效构筑环丙烷并四氢喹啉衍生物。且该反应不需要金属参与, 条件相对温和, 为多环氮杂化合物的合成及药物的快速衍生提供了高效、绿色的新途径。该策

略通过无金属串联环化高效构建了药效核心骨架,其高非对映选择性和模块化设计优势显著。未来改进方向包括:拓展底物范围;设计手性硫盐或双催化体系(如硫盐/手性碱协同);生物活性探索靶向 HIV-1 逆转录酶抑制剂(如文献提及的类似物),验证产物药效潜力(图 19)。

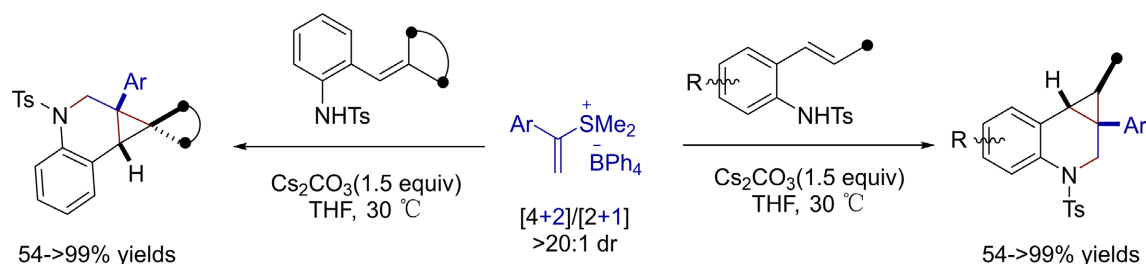


Figure 19. Novel [4 + 2]/[2 + 1] cycloaddition strategy of α -aryl vinyl sulfonium salts

图 19. α -芳基乙烯基硫盐的新型[4 + 2]/[2 + 1]环加成策略

4. 总结

上述文献背景系统讲述硫叶立德在构建杂环化合物领域的发展,简要分析了五类关键硫叶立德体系的应用特性。亚甲基硫叶立德:通过[3 + 2]环加成高效构建五元杂环(如吡咯烷),但其立体选择性调控机制尚不完善;烯丙基硫盐:在[4 + 1]环化中展现优异位阻耐受性,但对强吸电子基团兼容性有限;苯甲酰基硫叶立德:适用于构建含氧杂环(如四氢呋喃),但需高温条件且原子经济性较低;炔丙基硫盐:具有动态反应活性,可实现[4 + 2]/[2 + 1]或[4 + 2]路径选择性调控,但精准控制机制研究仍待深入; α -芳基乙烯基硫盐:通过串联环化构筑氮丙啶耦合体系,但现有方法依赖过渡金属催化,制约绿色化发展。后续化学家将继续深入研究,探索硫叶立德更多的奥秘。

参考文献

- [1] 阳青青. 硫叶立德参与的[4 + 1]串联环化反应在杂环合成中的应用研究[D]: [博士学位论文]. 武汉: 华中师范大学, 2015.
- [2] 崔新锋. 氧硫叶立德参与的串联环化反应在杂环合成中的应用研究[D]: [博士学位论文]. 兰州: 兰州大学, 2020.
- [3] Wittig, G. and Geissler, G. (1953) Zur Reaktionsweise des Pentaphenyl-phosphors und einiger Derivate. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, **580**, 44-57. <https://doi.org/10.1002/jlac.19535800107>
- [4] Johnson, A.W. and LaCount, R.B. (1961) The Chemistry of Ylids. VI. Dimethylsulfonium Fluorenylide—A Synthesis of Epoxides. *Journal of the American Chemical Society*, **83**, 417-423. <https://doi.org/10.1021/ja01463a040>
- [5] Corey, E.J. and Chaykovsky, M. (1965) Dimethyloxosulfonium Methylide ((CH₃)₂SOCH₂) and Dimethylsulfonium Methylide ((CH₃)₂SCH₂). Formation and Application to Organic Synthesis. *Journal of the American Chemical Society*, **87**, 1353-1364. <https://doi.org/10.1021/ja01084a034>
- [6] Schomaker, J.M., Pulgam, V.R. and Borhan, B. (2004) Synthesis of Diastereomerically and Enantiomerically Pure 2,3-Disubstituted Tetrahydrofurans Using a Sulfoxonium Ylide. *Journal of the American Chemical Society*, **126**, 13600-13601. <https://doi.org/10.1021/ja0469075>
- [7] Morton, D., Pearson, D., Field, R.A. and Stockman, R.A. (2004) A Convenient Synthesis of Chiral Nonracemic Vinyl Aziridines. *Organic Letters*, **6**, 2377-2380. <https://doi.org/10.1021/ol049252l>
- [8] Zhu, B., Zheng, J., Yu, C., Sun, X., Zhou, Y., Shen, Q., et al. (2009) One-Pot Highly Diastereoselective Synthesis of *cis*-Vinylaziridines via the Sulfur Ylide-Mediated Aziridination and Palladium(0)-Catalyzed Isomerization. *Organic Letters*, **12**, 504-507. <https://doi.org/10.1021/ol9027072>
- [9] Ding, W., Zhang, Y., Yu, A., Zhang, L. and Meng, X. (2018) Substrate-Controlled Domino Reactions of Crotonate-Derived Sulfur Ylides: Synthesis of Benzothiophene Derivatives. *The Journal of Organic Chemistry*, **83**, 13821-13833. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.8b02152>
- [10] Chen, J., Jia, P. and Huang, Y. (2018) Divergent Domino Reactions of Sulfur Ylides: Access to Functionalized Six- and

- Seven-Membered Nitrogen-Heterocycles. *Organic Letters*, **20**, 6715-6718. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.8b02810>
- [11] Yin, W., Fang, L., Wang, Z., Gao, F., Li, Z. and Wang, Z. (2019) Synthesis of Bicyclo[4.1.0]Tetrahydropyridazines by a Sequential [4 + 2] and [1 + 2] Annulation Reaction of Azoalkenes and Crotonate-Derived Sulfur Ylides. *Organic Letters*, **21**, 7361-7364. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.9b02661>
- [12] Hua, T., Ma, Y., He, X., Wang, L., Yan, J. and Yang, Q. (2022) A Formal [4 + 1] Cycloaddition Reaction of Baylis-Hillman Bromides with Sulfur Ylides: Facile Access to α -Alkenyl Lactones. *Organic Chemistry Frontiers*, **9**, 3558-3564. <https://doi.org/10.1039/d2qo00451h>
- [13] Xu, M., You, M., Su, Y., Lu, B.R., Liu, L., Lv, X., *et al.* (2023) Highly Efficient Construction of 2,3-Disubstituted Indoline Derivatives by [4 + 1] Annulation of Sulfur Ylides and *o*-Sulfonamido Aldimines. *Organic Chemistry Frontiers*, **10**, 1521-1526. <https://doi.org/10.1039/d2qo01966c>
- [14] Jia, P. and Huang, Y. (2018) A Formal [5 + 1] Annulation Reaction of Sulfur Ylides and 2-(1*H*-Indol-2-yl)Phenols: Access to Indole-Fused 4*H*-Benzo[*e*][1,3]Oxazines. *Advanced Synthesis & Catalysis*, **360**, 3044-3048. <https://doi.org/10.1002/adsc.201800573>
- [15] Zhou, Y., Li, N., Cai, W. and Huang, Y. (2021) Asymmetric Sequential Corey-Chaykovsky Cyclopropanation/Cloke-Wilson Rearrangement for the Synthesis of 2,3-Dihydrofurans. *Organic Letters*, **23**, 8755-8760. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.1c03225>
- [16] Ojida, A., Tanoue, F. and Kanematsu, K. (1994) Total Syntheses of Marine Furanosquiterpenoids, Tubipofurans. *The Journal of Organic Chemistry*, **59**, 5970-5976. <https://doi.org/10.1021/jo00099a028>
- [17] Jia, P., Zhang, Q., Jin, H. and Huang, Y. (2016) [3 + 2]-Annulation of Prop-2-Ynylsulfonium Salts: Access to Hydroindol-5-Ones Containing a Methylthio Group. *Organic Letters*, **19**, 412-415. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.6b03667>
- [18] Luo, F., Wang, W., Xiang, C., Zeng, L., Zhang, C., Zhang, J., *et al.* (2024) The Synthesis of Benzazepines via Sequential [3 + 2]-Annulation and [3,3]-Sigmatropic Rearrangement. *Organic Letters*, **26**, 10224-10228. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.4c03543>
- [19] Matlock, J.V., Svejstrup, T.D., Songara, P., Overington, S., McGarrigle, E.M. and Aggarwal, V.K. (2015) Synthesis of 6- and 7-Membered *N*-Heterocycles Using α -Phenylvinylsulfonium Salts. *Organic Letters*, **17**, 5044-5047. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.5b02516>
- [20] Wang, S., Xu, H., Zhang, R., Zhang, S., Chai, Y., Yang, B., *et al.* (2023) Regioselective Synthesis of *N*-Vinyl Pyrazoles from Vinyl Sulfonium Salts with Diazo Compounds. *Organic Letters*, **25**, 6746-6750. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.3c02653>
- [21] Matlock, J.V., Fritz, S.P., Harrison, S.A., Coe, D.M., McGarrigle, E.M. and Aggarwal, V.K. (2014) Synthesis of α -Substituted Vinylsulfonium Salts and Their Application as Annulation Reagents in the Formation of Epoxide- and Cyclopropane-Fused Heterocycles. *The Journal of Organic Chemistry*, **79**, 10226-10239. <https://doi.org/10.1021/jo501885z>
- [22] Wang, Z., Shen, L., Xie, K., You, Y., Zhao, J. and Yuan, W. (2020) Diastereoselective Construction of Cyclopropane-Fused Tetrahydroquinolines via a Sequential [4 + 2]/[2 + 1] Annulation Reaction. *Organic Letters*, **22**, 3114-3118. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.0c00874>