

烯炔、炔炔衍生物环芳构化反应研究

王 旭, 薛梓超, 赵凯丽, 陈效威*, 樊晓辉*

兰州交通大学化学化工学院, 甘肃 兰州

收稿日期: 2025年6月21日; 录用日期: 2025年7月14日; 发布日期: 2025年7月21日

摘 要

环芳构化反应是构建芳香环的重要途径之一。目前, 关于芳香环功能化的研究已颇为丰富, 关于多烯(如二烯炔、烯二炔、烯炔-联烯等)及其衍生物的环芳构化反应构建芳香核的报道则相对较少。本文对近几年烯炔、炔炔衍生物的环芳构化反应进行了归纳总结, 旨在为芳环合成反应研究提供借鉴。

关键词

环芳构化, 共轭多烯, 芳香化合物

Studies on Cycloaromatization Reactions of Alkene and Alkyne Derivatives

Xu Wang, Zichao Xue, Kaili Zhao, Xiaowei Chen*, Xiaohui Fan*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou Gansu

Received: Jun. 21st, 2025; accepted: Jul. 14th, 2025; published: Jul. 21st, 2025

Abstract

Cycloaromatization reaction is an important approach for constructing aromatic rings. At present, regarding the functionalization of aromatic rings, the research has been quite abundant, while regarding the cycloaromatization reactions of polyenes (such as dienynes, enediynes, enyne-allenes, etc.) and their derivatives for constructing aromatic nuclei, there are relatively few reports. This paper summarizes the cycloaromatization reactions of alkene and alkyne derivatives in recent years, aiming to provide reference for the study of aromatic ring synthesis reactions.

Keywords

Cycloaromatization, Conjugated Polyene, Aromatic Compound

*通讯作者。

文章引用: 王旭, 薛梓超, 赵凯丽, 陈效威, 樊晓辉. 烯炔、炔炔衍生物环芳构化反应研究[J]. 材料化学前沿, 2025, 13(3): 339-349. DOI: 10.12677/amc.2025.133036



1. 引言

苯、多环芳烃(PAHs)和杂芳烃是一类重要的有机化合物,在生物、医药、材料等领域有着广泛的应用前景。它们不仅被用于制备电活性有机材料和分子器件,同时也是有机合成和药物化学中的重要中间体[1]。因此,芳香化合物的构建和功能化已成为有机化学家的关键目标。

亲电芳香取代反应作为构建取代芳烃化合物的合成策略,至今仍在有机合成化学领域占据核心地位[2]。基于芳烃环系上固有官能团的定位效应,化学家能够预测亲电取代反应的区域选择性,从而实现目标产物的可控合成。然而,吸电子取代基所引发的芳香体系电子云密度降低,削弱了芳烃的亲核活性,导致反应速率下降,增加了反应发生的难度[3]。近年来,过渡金属催化的偶联反应与定向金属化反应等新兴策略的发展,为解决上述难题提供了有效途径[4]。尽管这些方法在改善反应选择性与活性方面展现出一定优势,但反应所需的预官能化芳烃原料,大多仍需通过传统取代反应制备,这使得合成过程中不可避免地受到取代基定位效应与电子效应的制约,从而限制了复杂取代芳烃的高效合成。

环芳构化反应作为一种新兴的非常规合成策略,通过无环前体的环化过程实现芳烃化合物的构建,为解决传统亲电芳香取代反应面临的局限性提供了创新思路[5]。在该反应体系中,无环反应物可通过分子内(单组分)或分子间(双组分及多组分)两种模式发生环化,从而形成具有苯环结构的目标产物。苯环的亲电取代反应通常在酸性条件下进行,且底物和产物均比较单一,而环芳构化反应不仅可以在多种条件下进行,而且底物来源广泛。环芳构化反应灵活性更高,底物普适性更好,有望在复杂芳香化合物的合成领域发挥更重要的作用。

近些年环芳构化反应的种类不断增加,诸如环加成反应、碱介导反应、路易斯酸催化反应、电环化反应、过渡金属促进反应、光诱导反应、关环复分解反应等[6]。在此背景下,本文尝试对各类环芳构化反应进行归纳分析,依据分子间和分子内两种反应类型对近十年出现的环芳构化反应进行综述。

2. 芳香化合物的合成

2.1. 分子内环芳构化反应

分子内环芳构化反应中最具代表性的是 Bergman 环芳构化反应和 Myers-Saito 环化反应(MSC) [7]。前者以烯二炔 **1** 为起始原料,在高温或者合适的金属催化剂存在的条件下,通过苯型双自由基环芳构化合成芳环(图 1);后者则以烯炔-联烯 **3** 为原料通过双自由基中间体合成甲苯(图 2)。

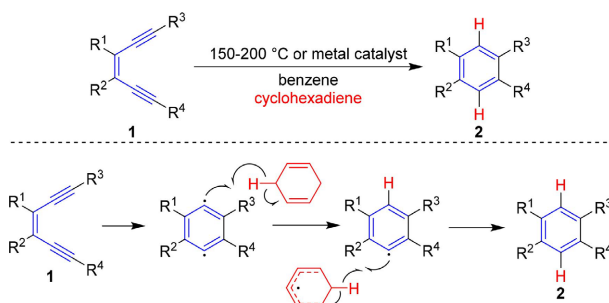


Figure 1. Bergman cycloaromatization reaction

图 1. Bergman 芳构化反应

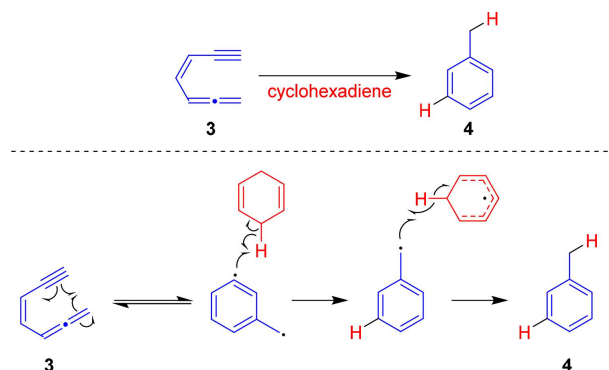


Figure 2. Myers-Saito cyclization reaction

图 2. Myers-Saito 环化反应

2018 年 Pyne 课题组[8]报道了由烯丙基氨基醇 **5** 合成非共轭(E)-烯二炔 **6** 的方法,开发了在金催化的级联环芳构化反应,可用于合成多种取代异吡啶啉酮(图 3)。实验和计算研究均表明,该反应通过双金的 σ , π 活化模式进行,反应过程中涉及金-联烯基卡宾和烯丙基金中间体。

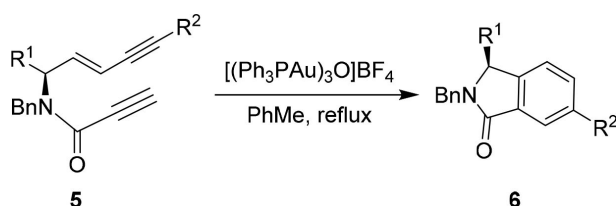


Figure 3. Gold-catalyzed cascade cycloaromatization reaction

图 3. 金催化的级联环芳构化反应

2018 年,屠树江课题组[9]以炔-联烯酮酯 **7** 为起始原料,建立了一种由乙酸促进的苯环化反应(图 4)。在该反应中水既作为溶剂,又作为羰基源。以较高的原子经济性和步骤经济性合成 1-萘酚衍生物 **8**,产率中等至良好。该反应后处理简便,通过基团辅助纯化策略,仅需使用 95%的乙醇洗涤粗品即可获得纯的 1-萘酚衍生物 **8**,避免了柱色谱和重结晶操作。

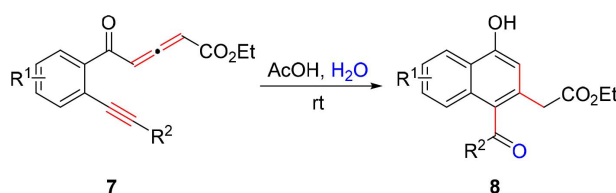


Figure 4. AcOH-promoted benzannulation of yne-allenone esters

图 4. 乙酸促进的炔-联烯酮酯环芳构化反应

2019 年陈知远课题组[10]以 1,5-烯炔醇和 1,5-二炔醇在 DDQ 的促进下发生的氧化环芳构化反应来合成苯并[b]茚酮衍生物 **10** (图 5)。该反应首先发生 Meyer-Schuster 重排生成联烯醇中间体 **11**, 随后进行区域选择性的 Schmitt cyclization 环化反应,接着发生傅-克烷基化反应或在末端芳基部分发生自由基进攻。该反应仅需一种氧化剂和一种溶剂,在无金属条件下,以较好的官能团耐受性合成了一系列预期的苯并[b]茚酮衍生物。

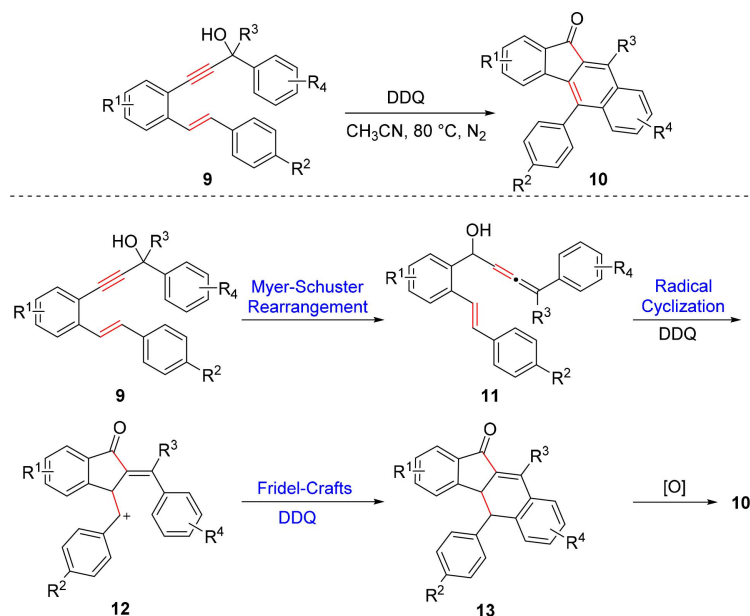


Figure 5. DDQ-promoted cycloaromatization reaction

图 5. DDQ 促进的环芳构化反应

2022 年 Chan 课题组^[11]开发了一种由一价金和布朗斯特酸催化的环芳构化反应，该方法以 2-萘基和 9-菲基取代二炔酯 **14** 为起始原料，无需惰性气体保护，构建 11*H*-苯并[*a*]茚 **16** 和 13*H*-茚并[1, 2-*l*]菲 **17** 的环系结构(图 6)。

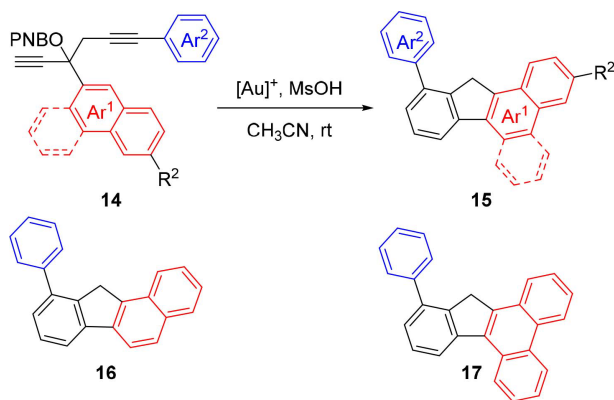


Figure 6. Gold(I)- and Brønsted acid-mediated deacyloxylation cycloaromatization

图 6. 一价金和布朗斯特酸催化的环芳构化反应

2024 年 Lee 报道^[12]了炔丙酸 1,3-二炔基酯 **18** 的串联转化反应(图 7)。**18** 先发生 Alder-ene 反应，再发生形式上的 1,7-氢迁移反应生成烯炔-联烯 **20**。最后 **20** 进行迈尔斯-斋藤(Myers-Saito)环芳构化反应生成高度官能团化的苯并六元环 **21**。

2.2. 分子间环芳构化反应

环芳构化反应常常被用于构建苯环。最常见的分类方式是根据每个无环组分对最终产物所贡献的碳

原子数, 以该数字作为前缀来表示, 例如: [3+3]、[4+2]、[5+1]等[13](图8)。另外, 基于所涉及反应类型的分类体系, 如环加成反应、碱介导反应、路易斯酸催化反应、电环化反应、过渡金属促进反应、光诱导反应、关环复分解反应等, 也常用于对环芳构化反应进行分类。

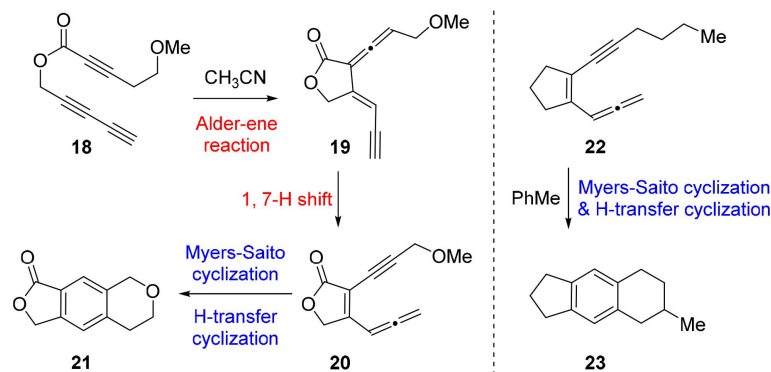


Figure 7. Palladium-catalyzed synthesis of spirofluorene

图7. 钯催化合成螺茚

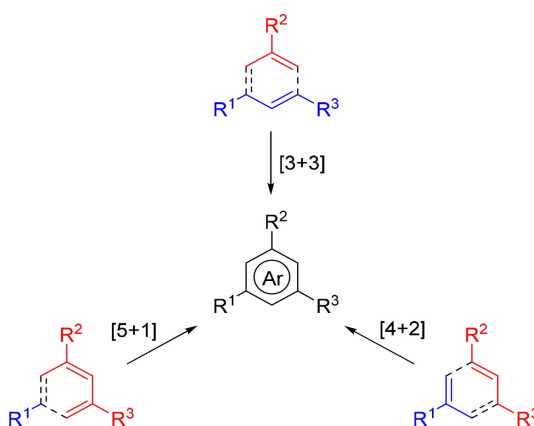


Figure 8. Strategies for the synthesis of benzene ring via cycloaromatization reactions

图8. 环芳构化反应策略合成苯环

2015年, 张伟课题组[14]开发了 α -氟- β -酮酯 24 与 α,β -不饱和酮 25 进行一锅法 Robinson 环化反应, 通过原位脱氢氟化和互变异构化合成 3,5-二取代酚 26、27。该方法已扩展到多取代酚的合成, 并应用于制备生物活性化合物(图9)。

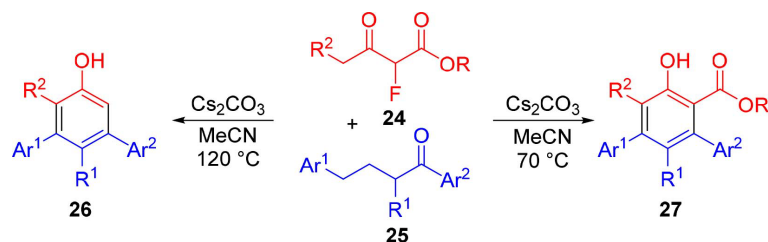


Figure 9. Synthesis of phenol via the Robinson annulation reaction

图9. Robinson 环化反应合成苯酚

2016 年, 黄有课题组[15]采用 *N,N*-二甲基-4-氨基吡啶(DMAP)催化, 以易于制备的 1,3-双(磺酰基)丁二烯 **28** 与 γ -取代的联烯酸酯 **29** 进行[4 + 2]苯环化反应, 实现多取代苯 **30** 的一锅法合成(图 10)。该方法提供了一种简便、无金属且通用的途径, 可在温和条件下以中等至良好的产率、完全的区域选择性合成高度取代的苯。

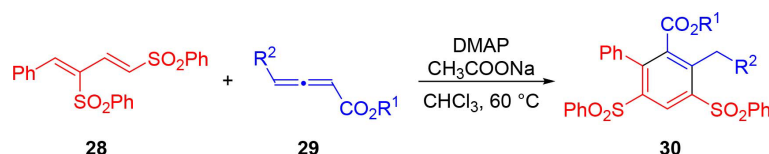


Figure 10. DMAP-catalyzed [4 + 2] benzannulation reaction

图 10. DMAP 催化的[4 + 2]苯环化反应

2-烷氧基-2,3-二氢呋喃是一种用途广泛的苯环化试剂。2016 年, 顾彦龙课题组[16]在溴化铜的催化下, 以 2-丁氧基-2,3-二氢呋喃 **31** 和吡咯 **32** 为起始原料通过[4 + 2]苯环化反应以较高的产率合成吲哚 **33**。该方法也可以吲哚 **35** 为起始原料并在对甲苯磺酸的辅助下合成咔唑 **36** (图 11)。

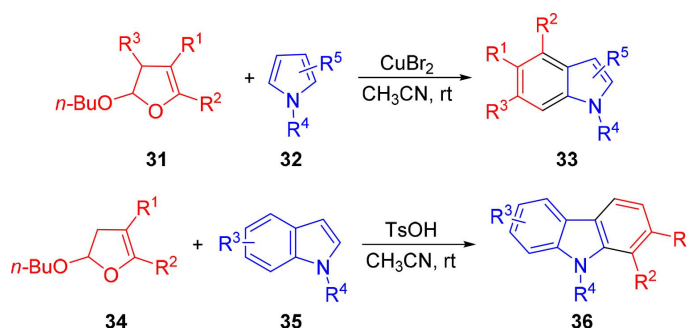


Figure 11. [4 + 2] benzannulation synthesis of indoles and carbazoles via [4 + 2] benzannulation reaction

图 11. [4 + 2]苯环化反应合成吲哚和咔唑

2016 年, Yi 课题组[17]开发了三氟甲烷磺酸(TfOH)催化的无溶剂体系, 以酮 **37** 和胺 **39** 为起始原料一锅法合成苯 **38** 和吡啶 **40** (图 12)。该反应起始原料简单易得, 底物范围广泛。

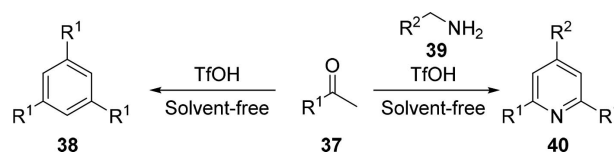


Figure 12. TfOH-catalyzed one-pot synthesis of benzene and pyridine derivatives under solvent-free conditions

图 12. TfOH 催化一锅法合成苯和吡啶衍生物

2017 年 Yaragorla 和 Dada [18]报道了一种由胺 **43** 引发的一锅法合成邻氨基苯甲酸酯 **44** 的合成方法(图 13)。该方法以三氟甲磺酸钙($\text{Ca}(\text{OTf})_2$)作为催化剂。该反应机理涉及 β -烯胺酯的形成、迈克尔加成、分子内羟醛缩合反应、消除反应、芳构化反应、氧化脱苄基反应以及内酯化反应。底物适用范围广泛且产率较高, 对中间体的分离鉴定证实了该反应机理, 同时也展示了产物的合成应用价值。

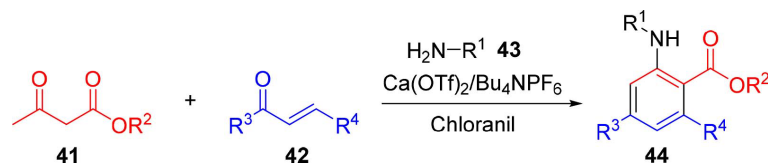


Figure 13. Synthesis of anilines via the $\text{Ca}(\text{OTf})_2$ -catalyzed tandem cyclization reaction

图 13. $\text{Ca}(\text{OTf})_2$ 催化的串联环化反应合成苯胺

2019 年 Menon 课题组[19]报道了一种由 1,3-双磺酰基丙烯 **45** 与莫里塔-贝利斯-希尔曼(MBH)溴化物 **46** 在 DBU 介导下进行的[3 + 3]苯环化反应(图 14)。该苯环化反应能以较高的区域选择性得到双磺酰基联芳基甲烷或芳烃 **47**。这些产物可通过位点选择性的苄基氧化反应轻松转化为相应的二苯甲酮。

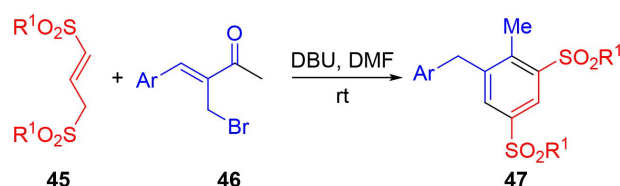


Figure 14. Synthesis of diphenylmethane via the DBU-mediated [3 + 3] Benzannulation reaction

图 14. DBU 介导的[3 + 3]苯环化反应合成二苯甲烷

2019 年 Rubin 等[20]开发了一种从无环前体合成间位取代芳胺 **51** 的简便方法(图 15)。该方法基于丙酮 **50** 生成的亚胺与二羰基化合物 **48** 在常规加热或微波辐射条件下的三组分环化缩合/芳构化反应合成间位含有吸电子基的芳胺 **51**。利用这种合成方法可以进行克级规模的苯胺类化合物合成。此外,作者指出,含有吸电子基团的二羰基化合物 **48** 是该反应的必要条件,这极大地限制了该反应的底物普适性。

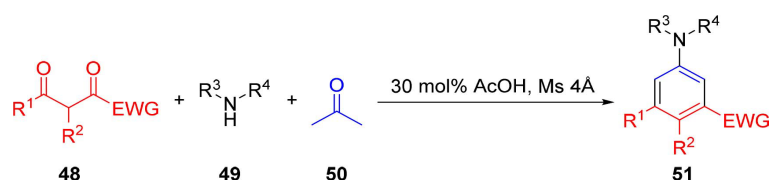


Figure 15. Synthesis of anilines via [3 + 3] cyclocondensation reaction

图 15. [3 + 3]环化缩合反应合成苯胺

2020 年,袁金芳小组[21]在无金属反应条件下,实现了 1-茚基丙二腈 **52** 与 Morita-Baylis-Hillman 碳酸酯 **53** 之间的[3 + 3]苯环化反应(图 16)。该反应能够选择性地合成多种具有不同官能团的多取代茚 **54** 或茚酮 **55** 类化合物。该反应某些底物产率较低,在实际生产中可能会影响该方法的经济性和实用性。

2021 年,韩波等人[22]开发了一种由 DABCO 催化的[3 + 3]苯环化反应(图 17)。该方法能够实现三氟甲基取代苯腈 **58** 的绿色合成。该方法具有良好的原子经济性,使用环境友好型试剂,反应条件温和,底物范围广泛,许多在金属催化氰基化反应中无法兼容的芳基卤化物,在本反应中都具有良好的耐受性。机理研究表明,[3 + 3]苯环化反应是由分子间的劳胡特-柯里(Rauhut-Currier)反应引发的。

2021 年,黄有课题组[23]报道了一种制备取代对苯二甲酸酯的方法(图 18)。该方法是在环境友好的条件下,使用市售的磷催化剂,使烯胺 **59** 与联烯酯 **60** 发生串联环化反应。该反应能以优异的产率制得一系列苯二甲酸酯 **61**,其酯基的后续官能化在合成方面具有一定的实用性。

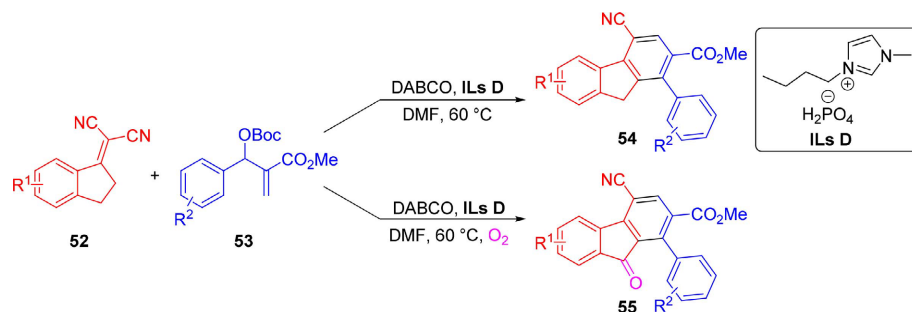


Figure 16. Synthesis of fluorene and 9-fluorenone via [3 + 3] benzannulation

图 16. [3 + 3] 苯环化反应合成茚和茚酮

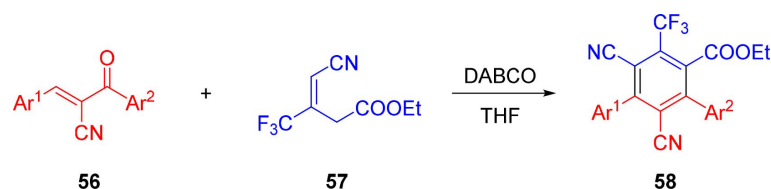


Figure 17. Synthesis of benzonitrile via [3 + 3] benzannulation

图 17. [3 + 3] 苯环化反应合成苯腈

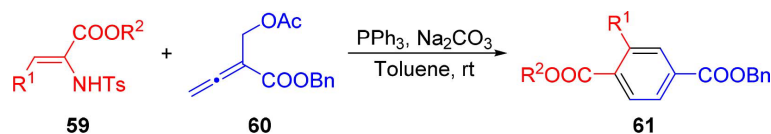


Figure 18. Synthesis of phthalic acid esters catalyzed by triphenylphosphine

图 18. 三苯基磷催化合成苯二甲酸酯

2021 年, 任巧小组[24]通过一锅法[4 + 2]苯环化反应, 以 α -氰基- β -亚甲基酮 **62** 与炔酮 **63** 为原料, 构建出多种功能化的、官能团密集的芳基 α -酮酯 **64** (图 19)。该方法具有产率高、无金属催化、反应条件温和、原子经济性高、官能团耐受性好、操作简便以及可进行克级规模合成等特点。



Figure 19. Synthesis of aryl α -keto esters via [4 + 2] benzannulation

图 19. [4 + 2] 苯环化反应合成芳基 α -酮酯

2022 年, 王文举课题组[25]报道了一种环境友好且可持续的在水中的进行的 α -烯酰基二硫缩烯酮 **65** 与硝基乙烷 **66** 的串联[5 + 1]环芳构化反应, 可用于合成邻酰基苯酚 **67**。该方法在水相中进行串联的迈克尔加成/环化/芳构化反应, 以优异的产率得到了各种邻酰基苯酚(图 20)。该方法底物适用范围广、产率高、目标产物纯化简单、易于放大反应规模并且, 反应的水相介质可重复使用。

2025 年, 朱高峰课题组[26]开发了一种通过迈克尔加成引发的[3 + 3]环芳构化反应(图 21)。该方法以 β , γ -炔基- α -酮酸酯 **68** 和含三氟甲基烯烃 **69** 为原料, 以中等至良好的产率合成三氟甲基芳烃衍生物 **70**。该方法官能团耐受性好、催化剂负载量低、反应副产物(水)对环境友好、无需额外的氧化剂、反应条件温

和, 可用于药物分子结构修饰。遗憾的是, 当 **68** 为 2-丙炔醛或者取代炔酮, 如含三氟甲基、苯基和甲基取代的炔酮时, 该反应不能顺利发生。

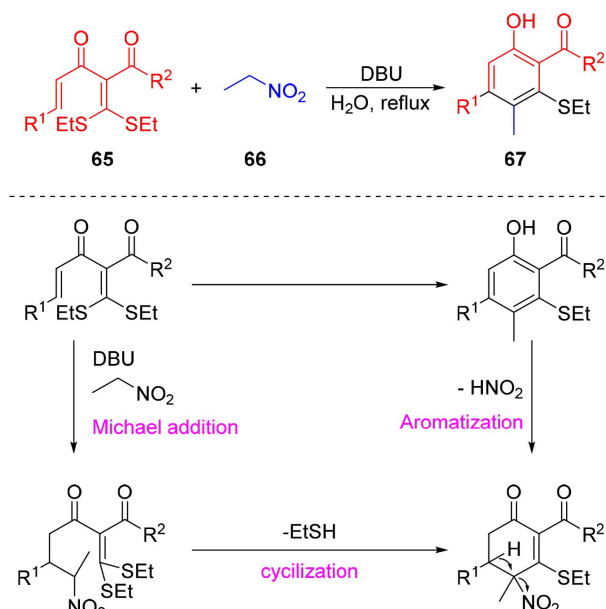


Figure 20. Tandem [5 + 1] cycloaromatization reaction for the synthesis of ortho-acylphenols

图 20. 串联的[5 + 1]环芳构化反应合成邻酰基苯酚

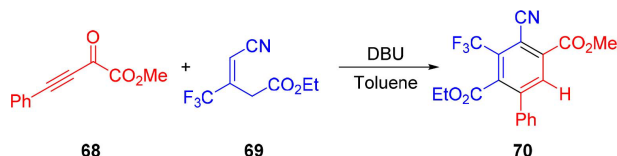


Figure 21. Synthesis of trifluoromethylarenes via [3 + 3] benzanulation reaction

图 21. [3 + 3]环芳构化反应合成三氟甲基芳烃

3. 结论与展望

目前, 芳烃、多环芳烃和杂环芳烃的合成与修饰主要由芳香取代反应主导。环芳构化反应为构建取代芳烃和杂环芳烃提供了另一种新途径。近年来, 环芳构化反应逐渐成为了构建多取代芳烃、多环芳烃和杂环芳烃的重要方法之一。虽然环芳构化反应在合成策略的灵活性上具有优势, 但还有一些弊病和缺陷需要优化, 例如: 反应底物结构特殊, 制备困难, 需要昂贵且复杂的催化剂以及较为严苛的反应条件, 某些反应底物普适性较差, 这些弊病为反应实际应用带来一定的局限性。若要解决上述问题, 扩大环芳构化反应在实际生产中的实用性, 以下几个方面值得关注。首先在开发环芳构化反应时, 应当考虑底物制备的难易程度, 发展更简洁的合成路径; 其次, 应当考虑反应中所使用的催化剂的成本问题以提高反应的经济性; 最后, 开发高原子经济性和环境友好型合成方法有助于提高反应的应用前景。

基金项目

本项目得到甘肃省科技计划项目(项目编号: 25YFWA016)和国家自然科学基金项目(项目编号:

22161026)的资助。

参考文献

- [1] Raviola, C., Protti, S., Ravelli, D. and Fagnoni, M. (2016) (Hetero)aromatics from Dienynes, Enediynes and Enyne-Allenenes. *Chemical Society Reviews*, **45**, 4364-4390. <https://doi.org/10.1039/c6cs00128a>
- [2] Belding, L., Stoyanov, P. and Dudding, T. (2015) Synthesis, Theoretical Analysis, and Experimental PKA Determination of a Fluorescent, Nonsymmetric, In-Out Proton Sponge. *The Journal of Organic Chemistry*, **81**, 6-13. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.5b01743>
- [3] Heravi, M.M., Kheilkordi, Z., Zadsirjan, V., Heydari, M. and Malmir, M. (2018) Buchwald-Hartwig Reaction: An Overview. *Journal of Organometallic Chemistry*, **861**, 17-104. <https://doi.org/10.1016/j.jorgchem.2018.02.023>
- [4] Alonso, J.M., Díaz-Álvarez, A.E., Criado, A., Pérez, D., Peña, D. and Guitián, E. (2011) Inside Cover: [16]Cloverphene: A Clover-Shaped Cata-Condensed Nanographene with Sixteen Fused Benzene Rings (Angew. Chem. Int. Ed. 1/2012). *Angewandte Chemie International Edition*, **51**, 2. <https://doi.org/10.1002/anie.201107584>
- [5] Swami, B., Yadav, D. and Menon, R.S. (2021) Benzannulation Reactions: A Case for Perspective Change from Arene Decoration to Arene Construction. *The Chemical Record*, **22**, e202100249. <https://doi.org/10.1002/tcr.202100249>
- [6] Kotha, S., Misra, S. and Halder, S. (2008) Benzannulation. *Tetrahedron*, **64**, 10775-10790. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2008.09.004>
- [7] Peterson, P.W., Mohamed, R.K. and Alabugin, I.V. (2013) How to Lose a Bond in Two Ways—The Diradical/Zwitterion Dichotomy in Cycloaromatization Reactions. *European Journal of Organic Chemistry*, **2013**, 2505-2527. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201201656>
- [8] Zamani, F., Babaahmadi, R., Yates, B.F., Gardiner, M.G., Ariafard, A., Pyne, S.G., *et al.* (2019) Dual Gold-Catalyzed Cycloaromatization of Unconjugated (e)-Enediynes. *Angewandte Chemie*, **131**, 2136-2141. <https://doi.org/10.1002/ange.201810794>
- [9] Sha, H., Liu, F., Lu, J., Liu, Z., Hao, W., Tang, J., *et al.* (2018) Metal-Free Benzannulation of Yne-Allenone Esters for Atom Economical Synthesis of Functionalized 1-naphthols. *Green Chemistry*, **20**, 3476-3485. <https://doi.org/10.1039/c8gc01034j>
- [10] Yan, B., Fu, Y., Zhu, H., *et al.* (2019) Synthesis of Divergent Benzo [b] Fluorenones through Cycloaromatization Reactions of 1, 6-Diyne Esters and 1, 5-Diynols. *The Journal of Organic Chemistry*, **84**, 4246-4262. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.9b00231>
- [11] Baratay, C.A., Li, W., Mathiew, M., *et al.* (2022) Gold and Brønsted Acid-Catalysed Deacyloxylation Cycloaromatization of 1, 6-Diyne Esters to 11H-Benzo [a] Fluorenes and 13H-Indeno [1, 2-I] Phenanthrenes. *Advanced Synthesis & Catalysis*, **364**, 1313-1318. <https://doi.org/10.1002/adsc.202200016>
- [12] Vo, D.-V., Su, S., Karmakar, R., *et al.* (2024) Reactivity of Enyne-Allenenes Generated via an Alder-Ene Reaction. *Organic Letters*, **26**, 1299-1303. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.3c03696>
- [13] Zhao, Q., Peng, C., Zhan, G., *et al.* (2020) Synthesis of Polysubstituted Arenes through Organocatalytic Benzannulation. *RSC Advances*, **10**, 40983-41003. <https://doi.org/10.1039/D0RA08068C>
- [14] Qian, J., Yi, W., Huang, X., *et al.* (2015) One-Pot Synthesis of 3, 5-Disubstituted and Polysubstituted Phenols from Acyclic Precursors. *Organic Letters*, **17**, 1090-1093. <https://doi.org/10.1021/ol503615n>
- [15] Chang, M., Wu, C., Zheng, J., *et al.* (2016) One-Pot Synthesis of Polysubstituted Benzenes through a N,N-dimethyl-4-aminopyridine (DMAP)-Catalyzed [4 + 2] Benzannulation of 1,3-Bis(sulfonyl)butadienes and γ -Substituted Allenolates. *Chemistry—An Asian Journal*, **11**, 1512-1517. <https://doi.org/10.1002/asia.201600102>
- [16] Liu, C., Huang, W., Wang, M., *et al.* (2016) Expedient Synthesis of Substituted Benzoheterocycles Using 2-Butoxy-2,3-Dihydrofurans as [4 + 2] Benzannulation Reagents. *Advanced Synthesis & Catalysis*, **358**, 2260-2266. <https://doi.org/10.1002/adsc.201600185>
- [17] Zhang, X., Wang, Z., Xu, K., Feng, Y., Zhao, W., Xu, X., *et al.* (2016) HOTF-Catalyzed Sustainable One-Pot Synthesis of Benzene and Pyridine Derivatives under Solvent-Free Conditions. *Green Chemistry*, **18**, 2313-2316. <https://doi.org/10.1039/c5gc02747k>
- [18] Yaragorla, S. and Dada, R. (2017) Amine-Triggered Highly Facile Oxidative Benzannulation Reaction for the Synthesis of Anthranilates under Solvent-Free Calcium (II) Catalysis. *ACS Omega*, **2**, 4859-4869. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b00753>
- [19] Yadav, D., Sharma, S.K. and Menon, R.S. (2019) Facile Synthesis of Biarylmethanes and Tetrasubstituted Arenes via a Base-Mediated [3 + 3] Benzannulation Reaction of Morita-Baylis-Hillman Adducts and Unsaturated Sulfones. *Organic & Biomolecular Chemistry*, **17**, 4073-4076. <https://doi.org/10.1039/C9OB00214F>

- [20] Galeev, A.R., Dmitriev, M.V., Mokrushin, I.G., Mashevskaya, I.V., Maslivets, A.N. and Rubin, M. (2019) Synthesis of *meta*-Substituted Anilines via a Three-Component Reaction of Acetone, Amines, and 1,3-Diketones. *Organic & Biomolecular Chemistry*, **17**, 10030-10044. <https://doi.org/10.1039/c9ob02120e>
- [21] Xie, Y., Huang, R., Li, R., Zhang, C., Fu, J., Zhao, L., *et al.* (2020) Metal-Free [3 + 3] Benzannulation of 1-Indanylidene-Malononitrile with Morita-Baylis-Hillman Carbonates: Direct Access to Functionalized Fluorene and Fluorenone Derivatives. *Chemical Communications*, **56**, 1948-1951. <https://doi.org/10.1039/d0cc00143k>
- [22] Mao, Q., Zhao, Q., Li, M.-Z., *et al.* (2021) Construction of CF₃-Functionalized Fully Substituted Benzonitriles through Rauhut-Currier Reaction Initiated [3 + 3] Benzannulation. *The Journal of Organic Chemistry*, **86**, 14844-14854. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.1c01631>
- [23] Wang, D., Lin, J., Zhu, Y., *et al.* (2021) De Novo Construction of Substituted Terephthalates via Phosphine Catalyzed Domino Benzannulation Reactions. *Advanced Synthesis & Catalysis*, **363**, 1873-1877. <https://doi.org/10.1002/adsc.202001513>
- [24] Jia, Q., Yin, G., Lan, Y., *et al.* (2021) Base-Mediated Benzannulation Reactions for the Synthesis of Densely Functionalized Aryl α -Keto Esters. *Asian Journal of Organic Chemistry*, **10**, 2161-2164. <https://doi.org/10.1002/ajoc.202100336>
- [25] Yu, H., Zhang, Z., Zhang, X., *et al.* (2022) Green Tandem [5C + 1C] Cycloaromatization of α -Alkenoyl Ketene Dithioacetals and Nitroethane in Water: Eco-Friendly Synthesis of Ortho-Acylphenols. *The Journal of Organic Chemistry*, **87**, 2985-2996. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.1c02825>
- [26] He, Q., Xiang, Y.-Q., Zhou, R., *et al.* (2025) Metal-Free Catalytic de novo Construction of Multi-Functionalized Tri-fluoromethylarenes through [3 + 3] Benzannulation at Low Catalyst Loadings. *Organic Chemistry Frontiers*, **12**, 2670-2675. <https://doi.org/10.1039/D5QO00013K>