

有机磷催化 α -取代联烯反应进展

徐国庆, 周庆发*

中国药科大学理学院, 江苏 南京

收稿日期: 2026年4月14日; 录用日期: 2026年4月24日; 发布日期: 2026年5月26日

摘要

近几十年来, 有机磷催化联烯反应已被确定为构建各种分子的一类关键的有机催化转化。联烯酸酯作为有机合成中的重要砌块, 在有机磷催化下, 可以形成两性离子中间体, 作为C1、C2、C3、C4合成子与贫电子烯烃、亚胺、醛、酮等化合物发生环加成反应。该类方法具有环境友好、不含金属、反应条件温和等优点, 是合成各种杂环化合物的一种实用而有力的策略。其中, 不同取代联烯能够作为不同偶极子参与环化反应, 本论文综述了近十几年来关于磷催化 α -取代联烯作为不同合成子参与环化反应的研究进展。

关键词

α -取代联烯, 磷催化, 环加成反应

Advances in Phosphine-Organocatalyzed Reactions of α -Substituted Allenes

Guoqing Xu, Qingfa Zhou*

School of Science, China Pharmaceutical University, Nanjing Jiangsu

Received: April 14, 2026; accepted: April 24, 2026; published: May 26, 2026

Abstract

In recent decades, organophosphine-catalyzed reactions of allenes have been established as a pivotal class of organocatalytic transformations for constructing diverse molecular architectures. Allenic esters, serving as important building blocks in organic synthesis, can form zwitterionic intermediates under organophosphine catalysis. These intermediates function as C1, C2, C3, or C4 synthons to undergo cycloaddition reactions with electron-deficient alkenes, imines, aldehydes, ketones, and related compounds. This methodology offers significant advantages, including environmental

*通讯作者。

benignity, metal-free conditions, and mild reaction parameters, rendering it a practical and powerful strategy for synthesizing various heterocyclic compounds. Notably, differentially substituted allenes can participate in cyclizations as distinct dipoles. This review summarizes the research progress over the last decade concerning the use of phosphine-catalyzed α -substituted allenes as versatile synthons in cyclization reactions.

Keywords

α -Substituted Allenes, Phosphine-Catalyzed, Cycloaddition Reaction

Copyright © 2026 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. 前言

有机膦催化的偶极环加成反应已经发展成为一种构建杂环化合物的有效策略。该方法通常具有反应条件温和、无金属参与、原子经济性高等优点。联烯因其独特的累积二烯烃结构成为有机膦催化反应中最常用的底物之一。在这种背景下,有机膦催化的 α -取代联烯环加成反应成为从简单的结构单元获得各种杂环化合物最有效的合成策略,特别是在制备具有生物活性的天然产物和药物活性分子方面。

从反应机理的角度来看,联烯的 β -碳具有亲电性,很容易受到叔膦的亲核攻击,进而生成两性离子中间体。不同取代的联烯形成的两性离子中间体不同,可以以一种或多种偶极形式捕获不同的亲电底物,从而提供一系列不同的环加成产物(图 1)。本论文主要介绍有机膦催化 α -取代联烯作为不同偶极子的反应研究进展。

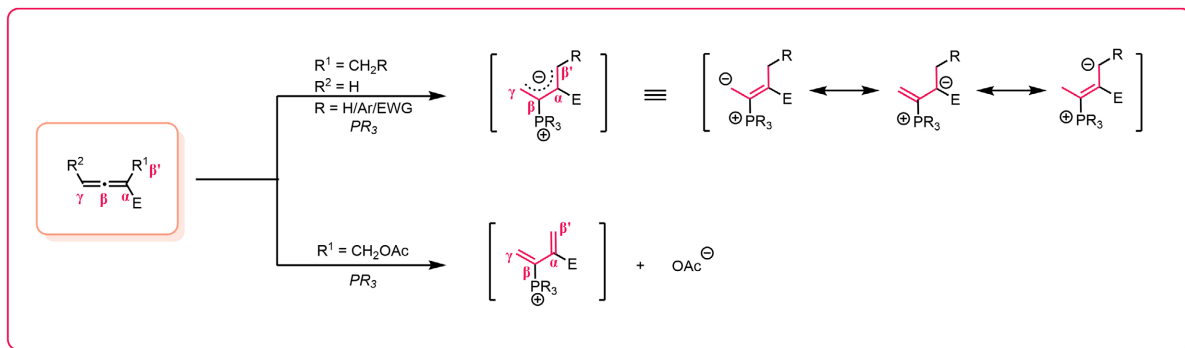


Figure 1. Main reaction modes of α -substituted allenes in organophosphine catalysis

图 1. 有机膦催化 α -取代联烯的主要反应模式

2. 有机膦催化 α -取代联烯作为 C4 合成子

2003 年, Kwon 课题组 XueFeng Zhu 在陆氏[3 + 2]环化反应的启发下,开发了 α -甲基联烯酸酯与亚胺的[4 + 2]环加成反应,以极高的产率合成四氢吡啶类衍生物,且具有完全的区域选择性和高的非对映选择性(图 2)[1]。在该反应中,联烯酸酯在膦催化下作为 C4 合成子参与反应。韩克利用密度泛函理论(DFT)计算阐明了反应机理,结果表明,该催化过程是由膦对联烯的亲核攻击而引发,得到的中间体对偶极试剂发生 γ -加成,随后通过 1,3 氢迁移和分子内 Michael 加成,并通过消除催化剂得到相应的产物[2]。

2005年, Ryan P. Wurz 课题组开发了具有联萘结构的七元环膦催化剂用于催化 α -甲基联烯酸酯与亚胺的不对称[4+2]环化反应, 提供优异对映选择性的双酯取代四氢吡啶类衍生物(图3) [3]。

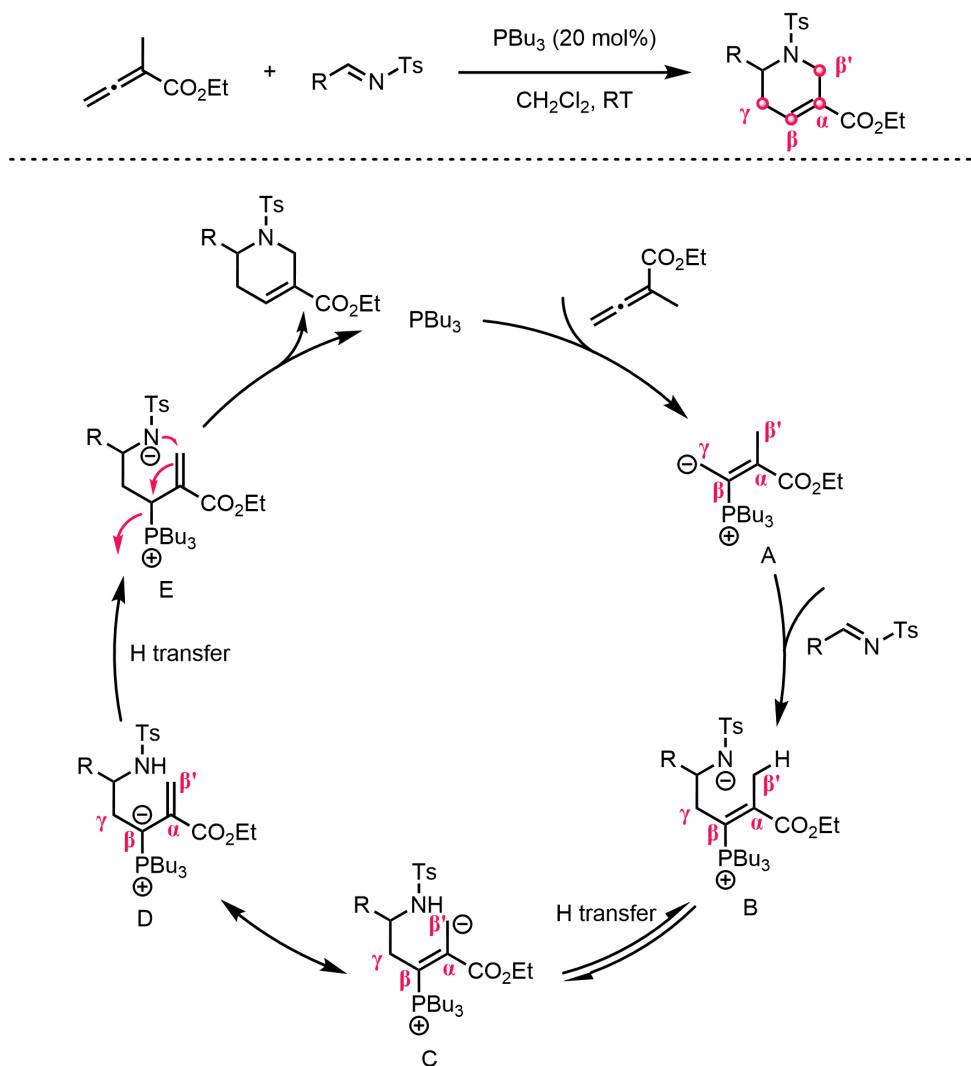


Figure 2. Organophosphine-catalyzed [4 + 2] cycloaddition reaction of α -methyl allenates with imines and its mechanism

图 2. 有机膦催化 α -甲基联烯酸酯与亚胺[4 + 2]环加成反应及机理

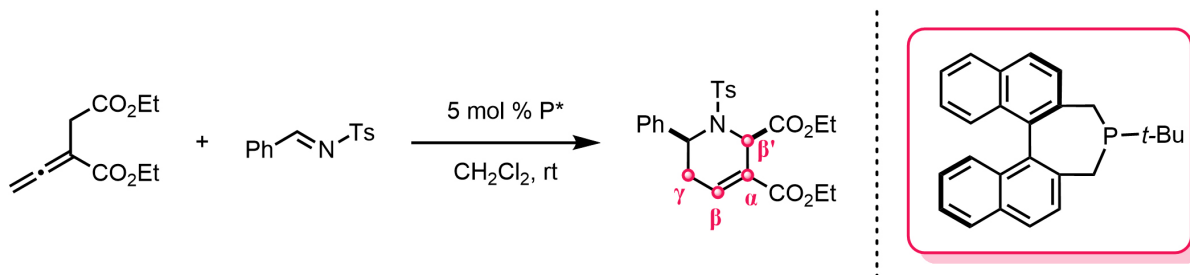


Figure 3. Chiral phosphine-catalyzed [4 + 2] cycloaddition reaction of α -substituted allenates with imines

图 3. 手性膦催化 α -取代联烯酸酯与亚胺[4 + 2]环加成反应

2010年, 童晓峰课题组 Qiongmei Zhang 开发了一种新型 PPh_3 催化的[4+1]和[4+2]环加成反应, 分别高效地合成了环戊烯和四氢吡嗪类衍生物。其中, β' -乙酰氧基联烯酸酯作为 C4 合成子参与反应。在该反应机理中, 叔膦催化剂首先加成到联烯酸酯的 β 位, 随后经历 1,2-消除, 乙酰氧基离去生成 1,3-二烯-2-磷鎓离子, 由于膦和羧基的吸电子作用, 展现出亲电性。最后, 与 1,1-双亲核试剂反应得到外消旋环戊烯和四氢吡嗪(图 4) [4]。

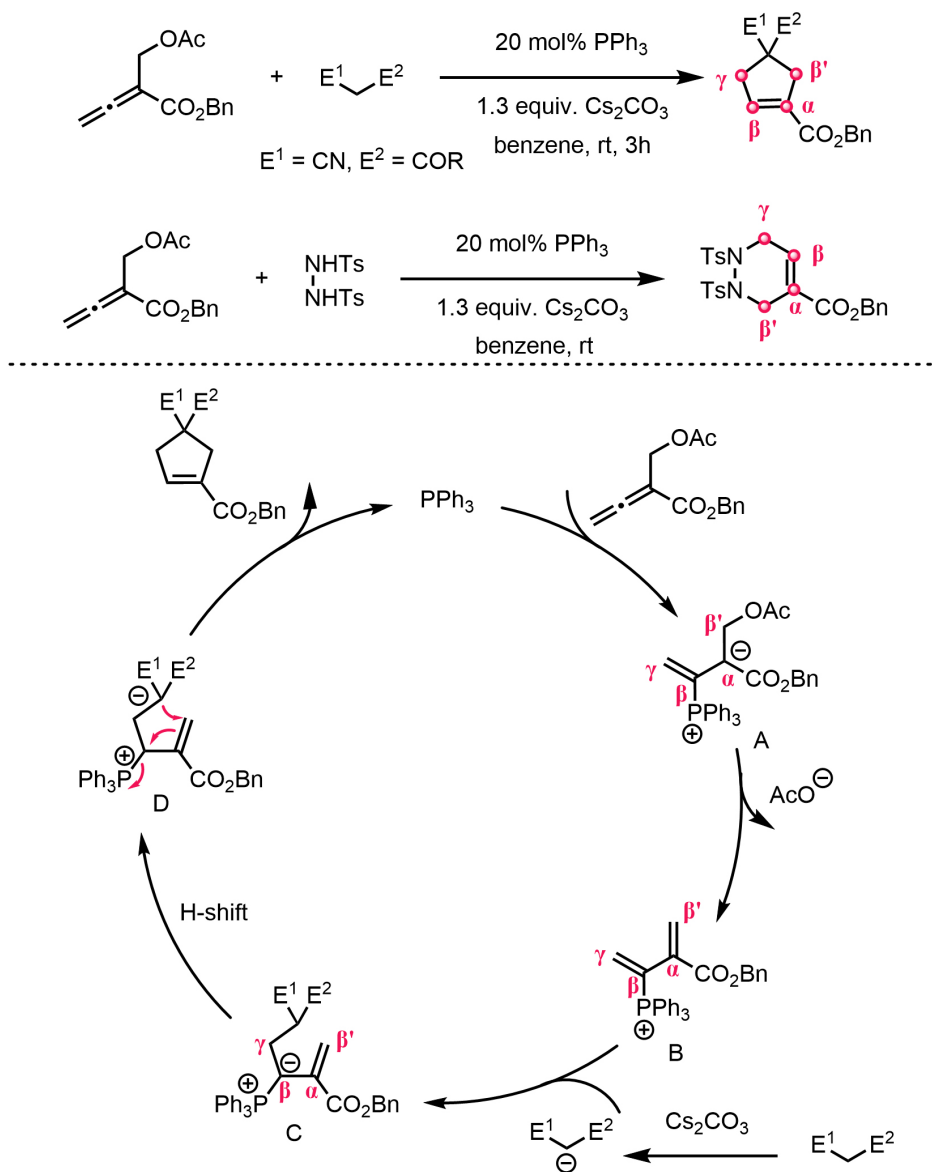


Figure 4. Organophosphine-catalyzed [4+1] and [4+2] cycloaddition reactions of β' -acetoxy allenates and their mechanisms

图 4. 有机膦催化 β' -乙酰氧基联烯酸酯[4+1]和[4+2]环加成反应及机理

2015年, Gregory C. Fu 课题组 Søren Kramer 开发出手性螺膦催化的不对称[4+1]环加成反应(图 5) [5]。通过在乙酰氧基联烯酸酯的 γ 位引入取代基团, 成功合成具有优异立体选择性的二氢吡咯衍生物。该反应大大提高了产率、扩大了底物范围(使用 γ -取代联烯)并拥有优异的立体选择性, 具有更高的实用价值。

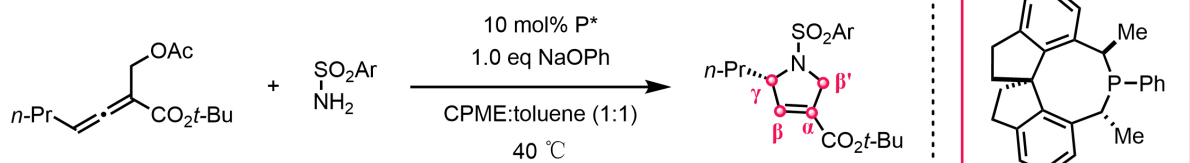


Figure 5. Chiral phosphine-catalyzed [4 + 1] cycloaddition reaction of β' -acetoxy allenates with sulfonamides
图 5. 手性膦催化 β' -乙酰氧基联烯酸酯与磺酰胺的[4 + 1]环加成反应

同年, 童晓峰课题组 Yiting Gu 报道了两种新的膦催化乙酰氧基联烯酸酯的 β' -umpolung-Michael 多米诺反应, 合成高立体选择性的 2-氧杂双环[3.3.1]壬烷和环戊二烯[a]吡咯烷(图 6) [6]。其中, 联烯酸酯与 2-酰基-3-甲基-丙烯腈发生 β' -加成, 当切换到 2-酰基-3-(2-吡咯基)丙烯腈, 又发生 γ -加成, 在这两种反应中, 联烯酸酯都作为 C4 合成子参与串联环化反应。

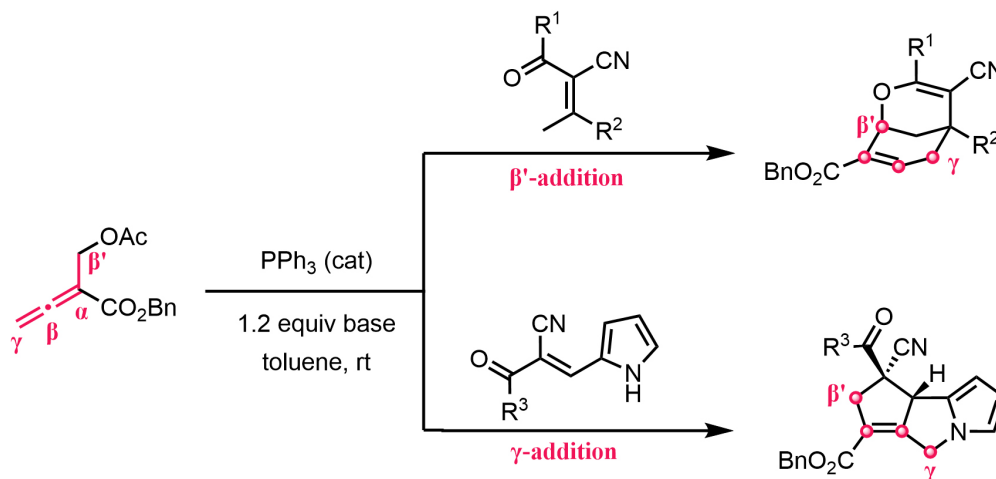


Figure 6. Organophosphine-catalyzed cascade cyclization reaction of β' -acetoxy allenates
图 6. 有机膦催化 β' -乙酰氧基联烯酸酯串联环化反应

2017 年, 郭红超课题组 Biming Mao 报道了一种膦催化的 α -取代联烯与氨基磺酸酯衍生的环状亚胺的[4 + 2]环化反应, 反应涉及 α -取代联烯 γ' -碳的新反应模式, 高产率地合成了具有生物学意义的多环稠合杂环化合物, 并具有良好的非对映选择性(图 7) [7]。

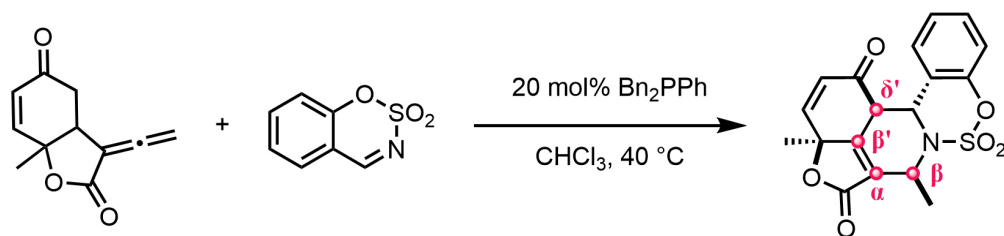


Figure 7. Organophosphine-catalyzed [4 + 2] cycloaddition reaction of α -substituted allenates with cyclic imines
图 7. 有机膦催化 α -取代联烯与环状亚胺[4 + 2]环加成反应

2017年, 卢一新课题组 Huanzhen Ni 报道了第一个具有高度对映体选择性的膦催化[4 + 4]环加成反应, 在氨基酸衍生的手性膦催化下, 苯并呋喃衍生的 α, β -不饱和亚胺与联烯酮之间发生前所未有的[4 + 4]环化反应, 以良好的产率和高对映选择性提供了苯并呋喃稠合的八元氮杂环结构(图 8) [8]。

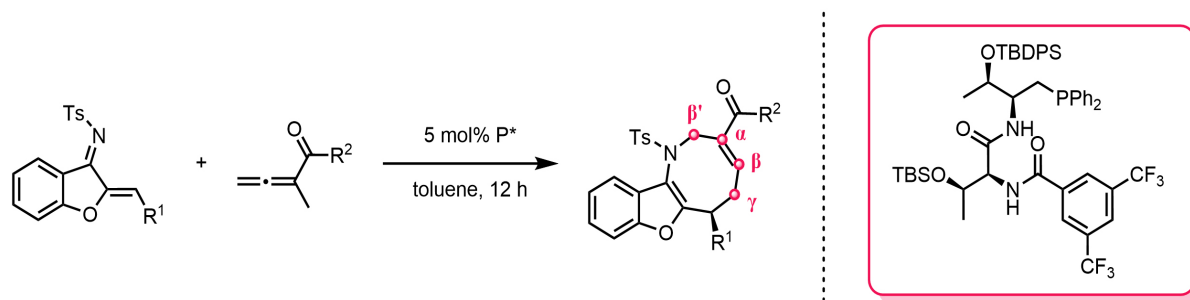


Figure 8. Chiral phosphine-catalyzed [4 + 4] cycloaddition reaction of α -substituted allenones with α, β -unsaturated imines
图 8. 手性膦催化 α -取代联烯酮与 α, β -不饱和亚胺[4 + 4]环加成反应

3. 有机膦催化 α -取代联烯作为 C3 合成子

2015年, Gregory C. Fu 课题组 Sarah Yunmi Lee 开发了一种手性膦催化联烯与烯烃的不对称分子内[3 + 2]环加成反应, 合成具有生物活性的双奎烷和喹啉-2-酮衍生物。且能够以中等至优异的产率和良好的对映选择性获得含有多个连续立体中心的功能化、稠合双环系统(图 9) [9]。

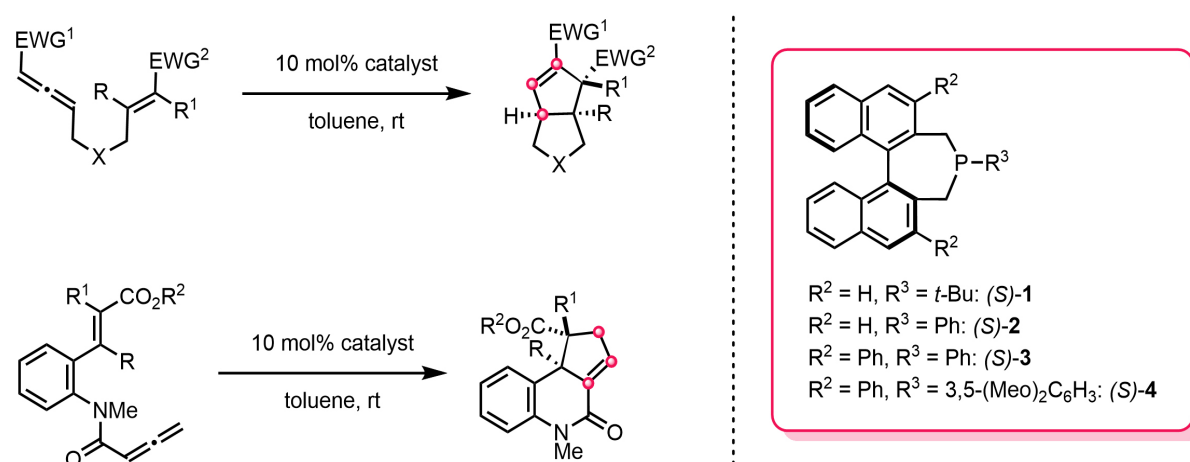


Figure 9. Chiral phosphine-catalyzed intramolecular [3 + 2] cycloaddition reaction of α -substituted allenones with alkenes
图 9. 手性膦催化 α -取代联烯与烯烃分子内[3 + 2]环加成反应

2016年, Kumar 课题组 Muthukumar G. Sankar 报道了靛红衍生 N-Boc-酮亚胺与 α -取代联烯的不对称[3 + 2]环加成反应。该反应使用八元环手性膦(SITCP)调控两性离子中间体, 其中, α -取代联烯前所未有地作为 C3 合成子参与反应(图 10) [10]。在手性膦催化下, 以高产率和良好的对映体选择性合成具有多个立体中心的螺吡咯啉氧化吡啶结构。

2017年, 卢一新课题组 Weijun Yao 利用手性氨基酸衍生的膦和非手性布朗斯特酸相结合的催化体系, 实现了查尔酮与联烯的对映选择性分子内[3 + 2]环化反应, 以较高的产率和良好的对映体选择性得到了高度官能化的二氢香豆素骨架(图 11) [11]。

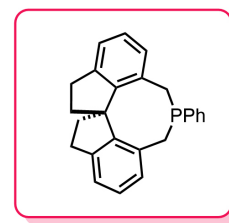
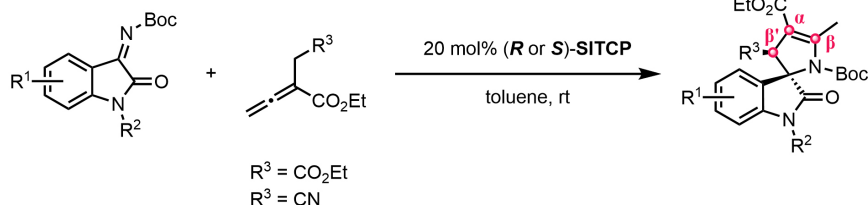


Figure 10. Chiral phosphine-catalyzed [3 + 2] cycloaddition reaction of α -substituted allenes with isatin derivatives
图 10. 手性膦催化 α -取代联烯与靛红衍生物的[3 + 2]环加成反应

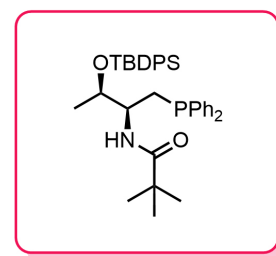
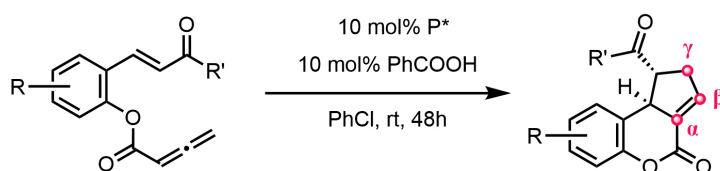


Figure 11. Chiral phosphine-catalyzed intramolecular [3 + 2] cycloaddition reaction of chalcone with allene
图 11. 手性膦催化查尔酮与联烯分子内[3 + 2]环加成反应

2018年, 童晓峰课题组 Dong Wang 报道了一种膦催化 δ -乙酰氧基联烯酸酯与 2-磺酰胺基丙二酸酯的[3 + 2]环化反应, 以一种温和而有效的方法合成 3-吡咯烷(图 12) [12]。通过使用手性八元环膦(SITCP)作为催化剂也可以获得不对称形式。机理实验表明, 所涉及的酰胺 N-H 去质子化与对乙炔基膦的氮杂加成可能以协同方式进行。

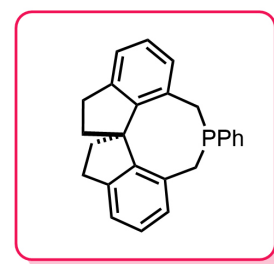
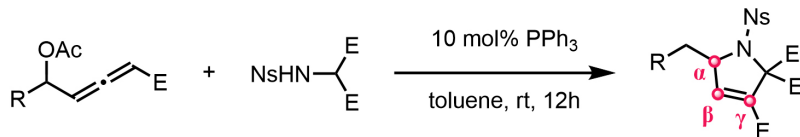


Figure 12. Chiral phosphine-catalyzed [3 + 2] cycloaddition reaction of δ -acetoxy allenates with 2-sulfonamidomalonate
图 12. 手性膦催化 δ -乙酰氧基联烯酸酯与 2-磺酰胺基丙二酸酯[3 + 2]环加成反应

2009年, Kwon 课题组郭红超首次报道了有机膦催化氮杂环丙烷与 α -取代联烯的[3 + 3]环加成反应, 在简单和温和的条件下以优异的产率和非对映选择性得到高度官能化的四氢吡啶衍生物(图 13) [13]。在给出的机理中, PPh_3 进攻联烯酸酯的 β 位形成两性离子中间体, 两性离子中间体继而进攻氮杂环丙烷发生开环, 通过质子转移, 该中间体经历 $\text{S}_\text{N}\text{Ar}$ 反应并同时磺酰基以 SO_2 的形式离去, 最后, 通过共轭加成及 PPh_3 的消除生成四氢吡啶衍生物。

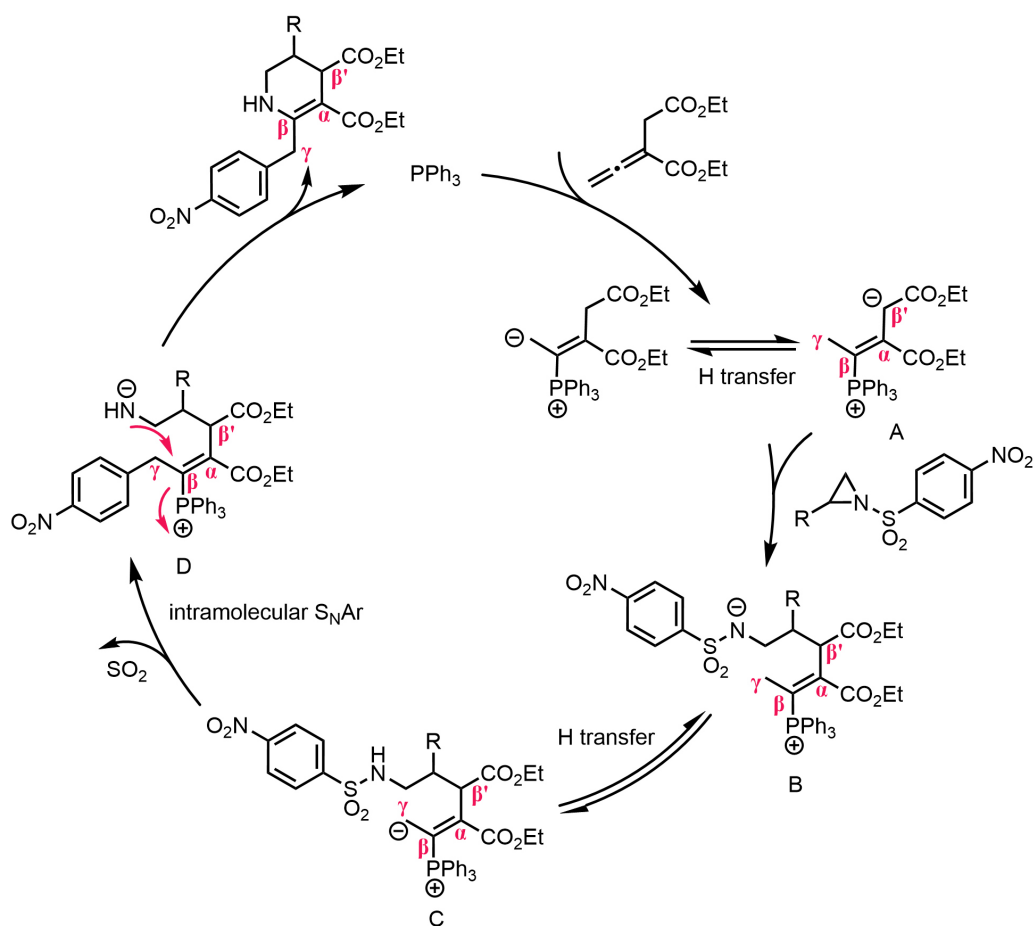
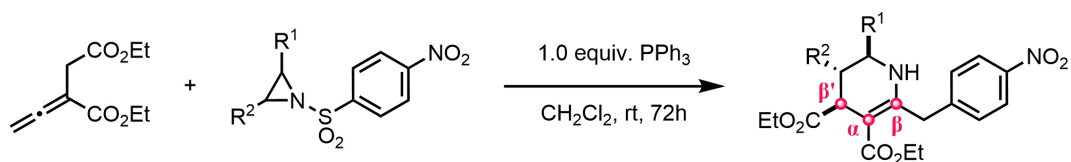


Figure 13. Organophosphine-catalyzed [3 + 3] cycloaddition reaction of α -substituted allenes with aziridines

图 13. 有机磷催化 α -取代联烯与氮杂环丙烷[3 + 3]环加成反应

4. 有机磷催化 α -取代联烯作为 C2 合成子

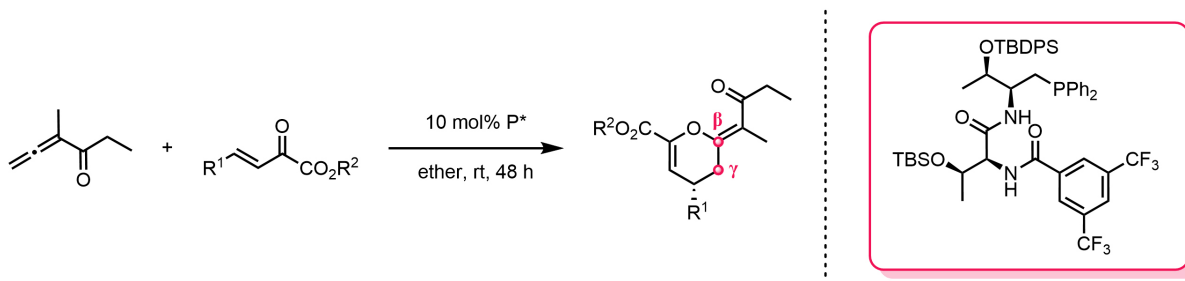


Figure 14. Chiral phosphine-catalyzed [4 + 2] cycloaddition reaction of allenes with β,γ -unsaturated α -ketoesters

图 14. 手性磷催化联烯酮与 β,γ -不饱和 α -酮酯[4 + 2]环加成反应

2015年, 卢一新课题组 Weijun Yao 报道了膦催化的新型[4+2]环化反应, 以联烯酮作为 C2 合成子, β,γ -不饱和 α -酮酯作为 C4 合成子, 在 L-苏氨酸衍生的双功能膦的存在下, 高产率和高对映选择性合成 3,4-二氢吡喃骨架(图 14) [14]。该反应以一种前所未有的方式使得联烯作为 C2 合成子。所得产物经简单转化可快速合成抗高胆固醇药物, 展示了该方法在药物化学中的应用潜力。

2016年, 郭红超课题组 Chunhao Yuan 报道了膦催化二氰基甲基二氮杂菲与 α -取代联烯酮的[3+2]环加成反应, 成功合成 1,2,3,10b 四氢吡咯并[2,1-a]二氮杂菲衍生物(图 15) [15]。筛选了一系列商业上可用的手性膦催化剂, 尽管在不对称催化版本中只获得了中等对映选择性, 但该研究仍极大拓展了膦催化环加成反应中 1,3-偶极子的类型。

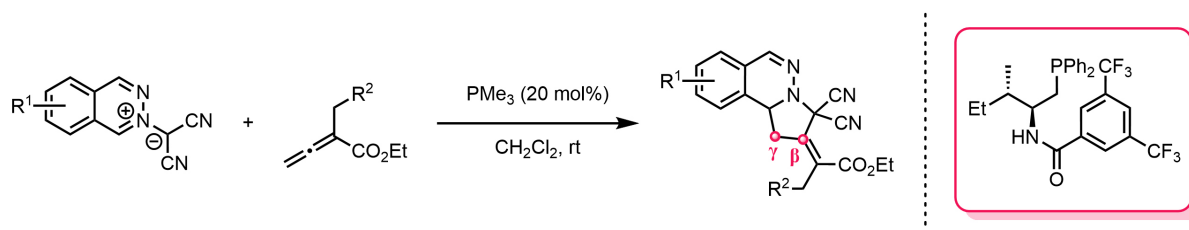


Figure 15. Chiral phosphine-catalyzed [3 + 2] cycloaddition reaction of α -substituted allenes with dicyanomethyl diazaphenanthrene

图 15. 手性膦催化 α -取代联烯与二氰基甲基二氮杂菲[3+2]环加成反应

类似地, 2017年, 郭红超课题组 Chang Wang 利用膦催化 α -取代联烯酮与 1-苄基-4-烯基吡咯烷-2,3-二酮进行了高对映选择性[4+2]环加成反应, 以中等至良好的产率得到吡咯烷-2-酮稠合二氢吡喃衍生物, 对映体选择性高达 98% ee (图 16) [16]。该反应为二氢吡喃衍生物的合成提供了一种有用的催化不对称途径。

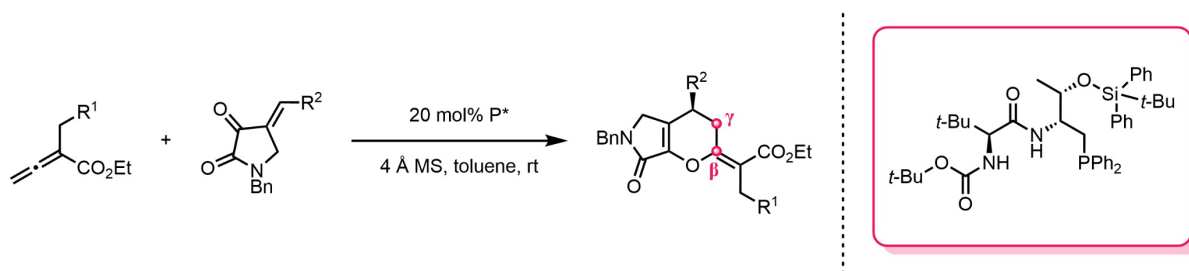


Figure 16. Chiral phosphine-catalyzed [4 + 2] cycloaddition reaction of α -substituted allenes with 1-benzyl-4-alkenylpyrrolidine-2,3-dione

图 16. 手性膦催化 α -取代联烯与 1-苄基-4-烯基吡咯烷-2,3-二酮[4+2]环加成反应

2019年, 黄有课题组 Yannan Zhu 报道了膦催化对亚甲基苯醌与 β' -乙酰氧基联烯酮的串联 1,6-加成/环化反应, 其中, 联烯作为 C2 合成子($\alpha\text{-}\beta'$), 以中等至优异的产率合成色满和四氢喹啉衍生物(图 17) [17]。在提出的反应机理中, 膦催化剂对联烯酮亲核攻击生成两性离子中间体, 随后消除乙酰基团, 得到 Tong's 中间体, 再经碱介导脱膦生成关键炔基中间体, 随后该中间体在膦的再次催化下与对亚甲基苯醌发生 1,6-共轭加成、质子转移。最后经过环化反应释放膦催化剂并产生含乙炔基取代的季碳中心化合物。

同年, 黄有课题组 Qinglong Zhang 还报道了膦催化 β' -乙酰氧基联烯酮与 2-氨基查尔酮之间的不对称[4+2]环化反应, 其中, 联烯酮作为 C2 合成子, 合成了含有乙炔基季碳中心的四氢喹啉类衍生物(图 18) [18]。该反应条件温和、底物适用范围广, 以良好至优异的产率和对映选择性得到目标产物, 且产物可进一步进行多样的衍生化转化。

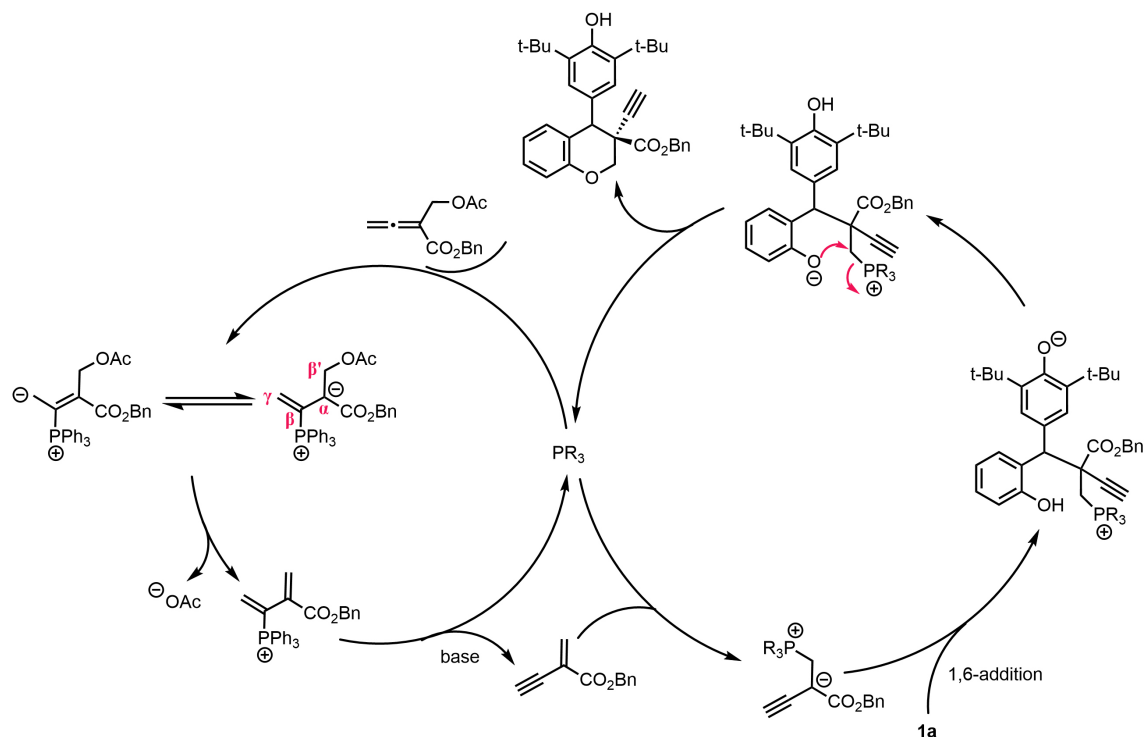
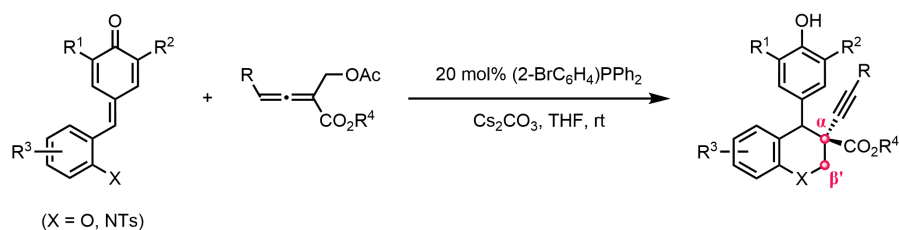


Figure 17. Organophosphine-catalyzed [4 + 2] cycloaddition reaction of β' -acetoxy allenates with para-quinone methides
图 17. 有机磷催化 β' -乙酰氧基联烯酸酯与对亚甲基苯醌[4 + 2]环加成反应

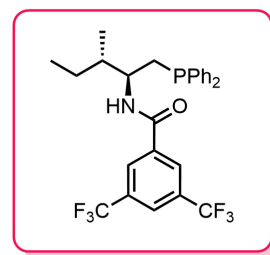
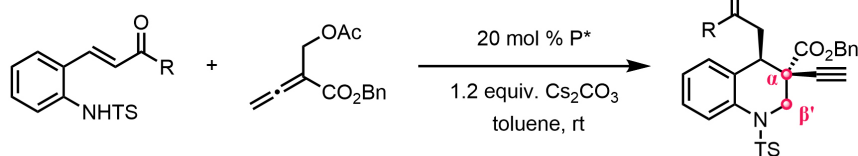


Figure 18. Chiral phosphine-catalyzed [4 + 2] cycloaddition reaction of β' -acetoxy allenates with 2-aminochalcone
图 18. 手性磷催化 β' -乙酰氧基联烯酸酯与 2-氨基查尔酮[4 + 2]环加成反应

5. 有机磷催化 α -取代联烯作为 C1 合成子

2018 年, Waser 课题组 Katharina Zielke 报道了磷催化的 α -取代联烯酸酯作为 C1 合成子与邻亚甲基苯醌发生[4 + 1]环化反应, 合成高官能化的二氢苯并呋喃衍生物(图 19) [19]。该反应在简单条件下即可进行, 展现出优异的非对映选择性和高产率。机理研究表明, 反应经历了磷对联烯酸酯的 β -加成, 随后经过质子转

移生成 β' -碳负离子中间体, 然后再对邻亚甲基苯醌进行 1,6-加成, 经历快速质子转移/双键迁移, 最后, 经过 5-exo-trig 环化生成五元环产物, 氘代实验证实了环化过程中存在快速且可逆的质子迁移与双键重排。

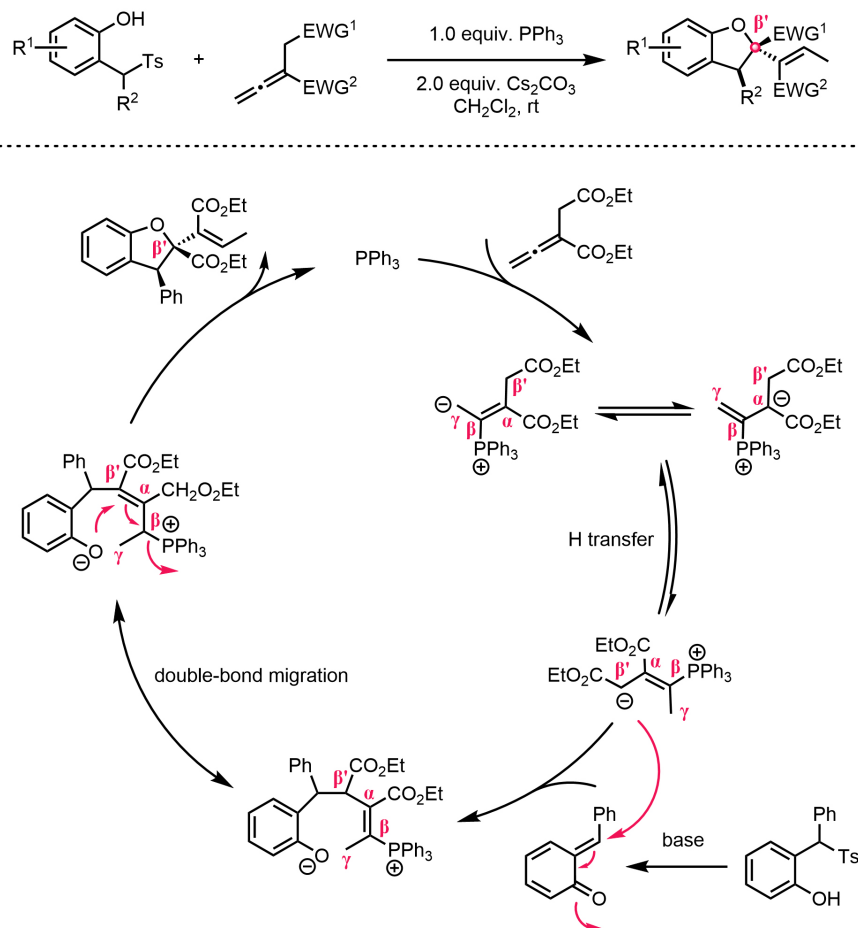


Figure 19. Organophosphine-catalyzed [4 + 1] cycloaddition reaction of α -substituted allenes with ortho-quinone methides

图 19. 有机磷催化 α -取代联烯与邻亚甲基苯醌[4 + 1]环加成反应

2018 年, Waser 课题组 Katharina Zielke 报道了邻羟基对亚甲基苯醌与 α -取代联烯酸酯在手性螺磷催化剂催化下发生[4 + 1]环化反应, 成功合成了手性二氢苯并咪唑衍生物。该方法以优异的产率(最高 90%)、单一非对映选择性及最高 95:5 的对映体比例实现了目标产物的不对称合成(图 20) [20]。

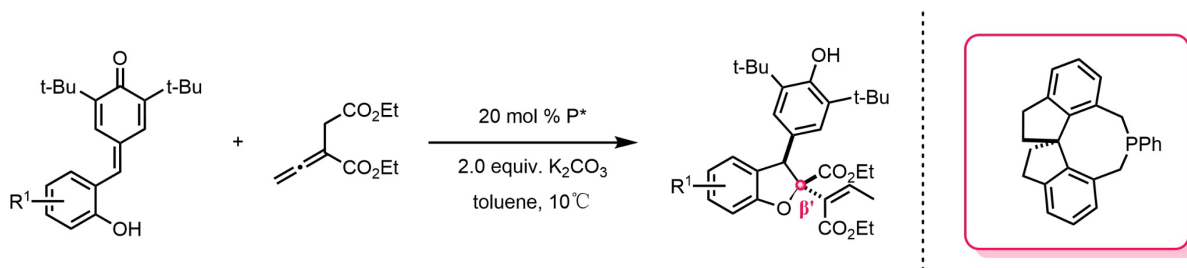


Figure 20. Chiral phosphine-catalyzed [4 + 1] cycloaddition reaction of α -substituted allenes with ortho-hydroxy para-quinone methides

图 20. 手性磷催化 α -取代联烯与邻羟基对亚甲基苯醌[4 + 1]环加成反应

6. 总结与展望

综上所述, 通过有机膦催化联烯构建具有生物活性的药物分子已经取得了巨大的发展, 研究主要聚焦于手性膦催化剂的开发, 膦催化新反应模式的建立, 以及利用手性膦催化剂设计新型不对称催化反应。为了进一步发展这一前景广阔的领域, 需要解决许多长期存在的问题, 在这里, 我们试图就未来的一些方向提出自己的一些看法。

首先, 需要开发更多具有足够稳定性的手性膦催化剂。对于许多已知膦催化的外消旋反应, 通过使用手性膦催化剂, 能够获得更好的立体化学选择性, 这对于不对称变体来说是至关重要的。例如, 氨基酸衍生的手性膦、桥环以及螺环手性膦的开发。

其次, 在大多数已知的膦催化反应中, 联烯因其独特的结构成为有机膦催化反应中最常用的底物之一。由于不同联烯生成的两性离子中间体不同, 其在反应过程中起到至关重要的作用, 所以设计结构新型联烯有望极大拓展合成产物的范围, 对该领域的研究有着巨大的推动作用。如 Kwon 课题组[1]在联烯 α 位引入甲基使其作为 C4 合成子参与反应, 童晓峰课题组[4]在联烯 β' 位引入乙酰氧基离去基团极大拓展了反应模式, 郭红超课题组[7]设计的环状联烯可以使 γ' -碳参与环化反应。

最后, 关于有机膦催化的合成方法已有大量报道, 但在天然产物合成和制药工业中用于制备生物活性分子的膦催化的真实案例仍然非常有限。因此, 通过膦催化合成实用的复杂分子仍然具有重要意义。

参考文献

- [1] Zhu, X., Lan, J. and Kwon, O. (2003) An Expedient Phosphine-Catalyzed [4 + 2] Annulation: Synthesis of Highly Functionalized Tetrahydropyridines. *Journal of the American Chemical Society*, **125**, 4716-4717. <https://doi.org/10.1021/ja0344009>
- [2] Qiao, Y. and Han, K. (2012) Elucidation of the Reaction Mechanisms and Diastereoselectivities of Phosphine-Catalyzed [4 + 2] Annulations between Allenates and Ketones or Aldimines. *Organic & Biomolecular Chemistry*, **10**, 7689-7706. <https://doi.org/10.1039/c2ob25965f>
- [3] Wurz, R.P. and Fu, G.C. (2005) Catalytic Asymmetric Synthesis of Piperidine Derivatives through the [4 + 2] Annulation of Imines with Allenes. *Journal of the American Chemical Society*, **127**, 12234-12235. <https://doi.org/10.1021/ja053277d>
- [4] Zhang, Q., Yang, L. and Tong, X. (2010) 2-(Acetoxymethyl)buta-2,3-Dienoate, a Versatile 1,4-Biselectrophile for Phosphine-Catalyzed (4 + n) Annulations with 1,n-BISNUCLEOPHILES (n = 1, 2). *Journal of the American Chemical Society*, **132**, 2550-2551. <https://doi.org/10.1021/ja100432m>
- [5] Kramer, S. and Fu, G.C. (2015) Use of a New Spirophosphine to Achieve Catalytic Enantioselective [4 + 1] Annulations of Amines with Allenes to Generate Dihydropyrroles. *Journal of the American Chemical Society*, **137**, 3803-3806. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b01944>
- [6] Gu, Y., Hu, P., Ni, C. and Tong, X. (2015) Phosphine-Catalyzed Addition/Cycloaddition Domino Reactions of B'-Acetoxy Allenate: Highly Stereoselective Access to 2-Oxabicyclo[3.3.1]Nonane and Cyclopenta[a]Pyrrolizine. *Journal of the American Chemical Society*, **137**, 6400-6406. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b03273>
- [7] Mao, B., Shi, W., Liao, J., Liu, H., Zhang, C. and Guo, H. (2017) Phosphine-catalyzed [4 + 2] Annulation of Allenate with Sulfamate-Derived Cyclic Imines: A Reaction Mode Involving Γ' -Carbon of A-Substituted Allenate. *Organic Letters*, **19**, 6340-6343. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.7b03175>
- [8] Ni, H., Tang, X., Zheng, W., Yao, W., Ullah, N. and Lu, Y. (2017) Enantioselective Phosphine-Catalyzed Formal [4+4] Annulation of A, β -Unsaturated Imines and Allene Ketones: Construction of Eight-membered Rings. *Angewandte Chemie International Edition*, **56**, 14222-14226. <https://doi.org/10.1002/anie.201707183>
- [9] Lee, S.Y., Fujiwara, Y., Nishiguchi, A., Kalek, M. and Fu, G.C. (2015) Phosphine-Catalyzed Enantioselective Intramolecular [3+2] Annulations to Generate Fused Ring Systems. *Journal of the American Chemical Society*, **137**, 4587-4591. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b01985>
- [10] Sankar, M.G., Garcia-Castro, M., Golz, C., Strohmman, C. and Kumar, K. (2016) Engaging Allene-Derived Zwitterions in an Unprecedented Mode of Asymmetric [3+2]-Annulation Reaction. *Angewandte Chemie International Edition*, **55**, 9709-9713. <https://doi.org/10.1002/anie.201603936>
- [11] Yao, W., Yu, Z., Wen, S., Ni, H., Ullah, N., Lan, Y., et al. (2017) Chiral Phosphine-Mediated Intramolecular [3 + 2] Annulation: Enhanced Enantioselectivity by Achiral Brønsted Acid. *Chemical Science*, **8**, 5196-5200.

- <https://doi.org/10.1039/c7sc00952f>
- [12] Wang, D., Liu, W., Hong, Y. and Tong, X. (2018) Phosphine-Catalyzed (3 + 2) Annulation of δ -Acetoxy Allenates with 2-Sulfonamidomalonate: Synthesis of Highly Substituted 3-Pyrrolines and Mechanistic Insight. *Organic Letters*, **20**, 5002-5005. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.8b02156>
- [13] Guo, H., Xu, Q. and Kwon, O. (2009) Phosphine-Promoted [3 + 3] Annulations of Aziridines with Allenates: Facile Entry into Highly Functionalized Tetrahydropyridines. *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 6318-6319. <https://doi.org/10.1021/ja8097349>
- [14] Yao, W., Dou, X. and Lu, Y. (2015) Highly Enantioselective Synthesis of 3,4-Dihydropyrans through a Phosphine-Catalyzed [4+2] Annulation of Allenones and β,γ -Unsaturated α -Keto Esters. *Journal of the American Chemical Society*, **137**, 54-57. <https://doi.org/10.1021/ja5109358>
- [15] Yuan, C., Zhou, L., Sun, Z. and Guo, H. (2016) Phosphine-Catalyzed [3 + 2] Cycloaddition of Phthalazinium Dicyanomethanides with Allenates: Highly Efficient Synthesis of 1,2,3,10b-Tetrahydropyrrolo[2,1-A]phthalazine Derivatives. *RSC Advances*, **6**, 77931-77936. <https://doi.org/10.1039/c6ra13643e>
- [16] Wang, C., Jia, H., Zhang, C., Gao, Z., Zhou, L., Yuan, C., *et al.* (2017) Phosphine-Catalyzed Enantioselective [2+4] Cycloaddition to Synthesize Pyrrolidin-2-One Fused Dihydropyrans Using α -Substituted Allenates as C_2 Synthons. *The Journal of Organic Chemistry*, **82**, 633-641. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.6b02659>
- [17] Zhu, Y., Wang, D. and Huang, Y. (2019) Phosphine Sequentially Catalyzed Domino 1,6-Addition/Annulation: Access to Functionalized Chromans and Tetrahydroquinolines with an Ethynyl-Substituted All-Carbon Quaternary Center. *Organic Letters*, **21**, 908-912. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.8b03819>
- [18] Zhang, Q., Jin, H., Feng, J., Zhu, Y., Jia, P., Wu, C., *et al.* (2019) Sequential Phosphine-Catalyzed [4 + 2] Annulation of B^{β} -Acetoxy Allenates: Enantioselective Synthesis of 3-Ethynyl-Substituted Tetrahydroquinolines. *Organic Letters*, **21**, 1407-1411. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.9b00130>
- [19] Zielke, K. and Waser, M. (2018) Formal (4 + 1)-Addition of Allenates to *o*-Quinone Methides. *Organic Letters*, **20**, 768-771. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.7b03906>
- [20] Zielke, K., Kováč, O., Winter, M., Pospíšil, J. and Waser, M. (2019) Enantioselective Catalytic [4+1]-Cyclization of Ortho-Hydroxy-Para-Quinone Methides with Allenates. *Chemistry—A European Journal*, **25**, 8163-8168. <https://doi.org/10.1002/chem.201901784>