

磺酰肼的电化学氧化反应研究进展

邓 龙

兰州交通大学化学化工学院, 甘肃 兰州

收稿日期: 2021年11月12日; 录用日期: 2021年12月10日; 发布日期: 2021年12月20日

摘 要

有机电化学合成是一种高效且环境友好的合成方法, 是目前最热门的研究领域之一, 它可以在无过渡金属和外源氧化剂的条件下实现氧化偶联, 并且在反应过程中释放出对环境友好的氢气更贴近人们提倡的“绿色化学”理念。在过去几十年中, 磺酰肼被广泛使用, 近年来在有机电化学合成中取得重大进展。本文整理了到目前为止磺酰肼参与的有机电化学反应, 并对其进行简要概述。

关键词

电化学氧化, 磺酰肼, 磺酰化

Research Progress in Electrochemical Oxidation of Sulfonyl Hydrazide

Long Deng

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

Received: Nov. 12th, 2021; accepted: Dec. 10th, 2021; published: Dec. 20th, 2021

Abstract

Organic electrochemical synthesis is an efficient and environmentally friendly synthesis method. It is one of the most popular research fields at present. It can realize oxidative coupling without transition metals and exogenous oxidants, and releases during the reaction. Environmentally friendly hydrogen is closer to the concept of “green chemistry” advocated by people. In the past few decades, sulfonyl hydrazide has been widely used, and significant progress has been made in organic electrochemical synthesis in recent years. This article summarizes the organic electrochemical reactions that sulfonyl hydrazine has participated in so far, and briefly summarizes them.

Keywords

Electrochemical Oxidation, Sulfonyl Hydrazide, Sulfonylation

Copyright © 2021 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

磺酰肼的合成方法简单且性质稳定, 其结构单元广泛存在于一些具有生物活性的药物分子中, 在有机化学中被广泛用作各种有机合成的中间体, 常被作为一种磺酰基源来合成磺类化合物[1]。磺类化合物是有机化学中一类重要的化合物, 同时磺酰基是生物活性分子的重要组成部分, 在医药、生物等领域有着广泛的应用。比如, 磺类化合物因其具有较强的体外抗菌和抑菌活性已经被广泛应用于医学治疗中[2]。传统的磺酰化会使用过渡金属催化或者外源氧化剂氧化, 往往会伴随着金属副产物生成和氧化剂过剩等, 而磺酰肼在有机电化学反应中的副产物为氮气和氢气, 对环境是非常友好的。本文对近年来磺酰肼参与的电化学氧化反应的相关研究进行了综述。

2. 磺酰肼的电化学氧化反应

2.1. 芳烃化合物的磺酰化

芳基磺不仅是有机合成中用途广泛的中间体[3] [4], 而且是生物活性分子中常见的结构单元之一[5] [6] [7]。因此, 开发合成方法, 特别是以温和、可持续的方式获得芳基磺, 已成为近年来一个热门研究课题[8] [9]。2018年, 雷爱文小组报道了在温和的条件下苯并呋喃类化合物的二号位 C-H 磺酰化的方法(图 1) [10]。该方法以磺酰肼为磺酰基源, 以 24%~95%的产率提供了各种磺酰化的芳烃和杂芳烃, 显示出底物具有广泛的适用性。需要注意的是, 当苯并呋喃底物的二号位含有取代基三号位不含有取代基时, 磺酰化也能发生在三号位, 反应的收率为 42%。此外, 反应的副产物仅为氢气和氮气, 在该电化学氧化条件下, 有效地避免了磺酰基的脱磺酰化或过度还原的问题。

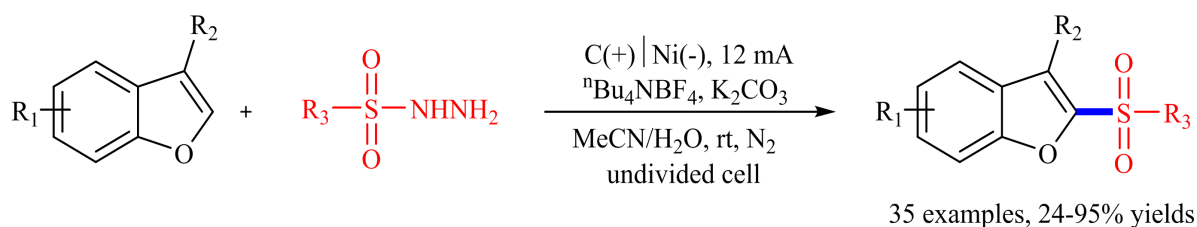


Figure 1. Sulfonylation of benzofuran

图 1. 苯并呋喃的磺酰化

2019年, 潘英明课题组[11]报道了在溴化铵作为氧化还原催化剂和电解质的存在下, 吡啶与磺酰肼的电化学选择性磺酰化和肼化的反应(图 2)。该反应的条件温和, 无需金属催化剂和额外的氧化剂。研究表明: 与重氮化产物相比, 肼化产物显示出更好的抗癌活性。

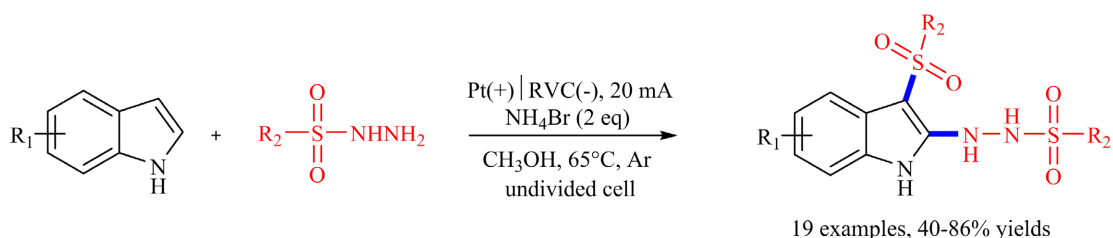


Figure 2. Sulfonation and hydrazination of indole

图 2. 吲哚的磺酰化和肼化

2020 年, Sarkar 课题组发展了一种电化学条件下 2H-吲唑的磺酰化反应(图 3) [12]。该反应添加 1.5 当量的碳酸钾作碱, 在室温下以 10 毫安的恒定电流开展单电解池反应, 以良好至优异的产率合成了一系列三号位磺酰化的吲唑化合物。值得注意的是, 该体系无法兼容硝基官能团, 当吲唑或者芳基磺酰肼含有硝基时, 均无法得到预期产物。此外, 该反应能放大到克级, 这表明该方法的工业运用前景巨大。

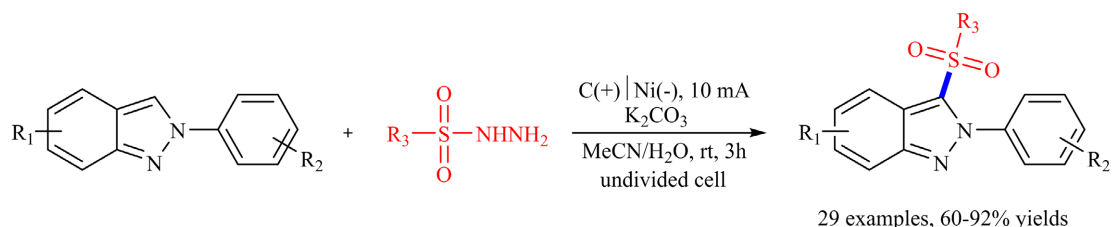


Figure 3. Sulfonation of indazole

图 3. 吲唑的磺酰化

2.2. 烯烃、炔烃化合物的磺酰化

不饱和磺是一类重要的有机化合物, 广泛存在于生物活性分子和天然产物中[13]。因此, 开发合成此类化合物的方法具有重大意义。2017 年, Terent'ev 课题组[14]报道了一种烯烃和芳基磺酰肼的电化学氧化磺酰化反应(图 4), 在温和的条件下制备了一系列产率从中等到高等的烯基磺类化合物。该反应碘化钾作为氧化还原催化剂和电解质, 电流密度为 270 mA/cm²。与其他方法相比, 电化学合成烯基磺类化合物的方法反应速率较快, 并且反应过程中不需要使用过渡金属催化剂, 后处理也更简单, 同时反应的立体选择性和产率也很高, 符合绿色化学的理念。此外, 放大的克级实验证明了将该方法用作乙烯基磺制备路线的可能性。

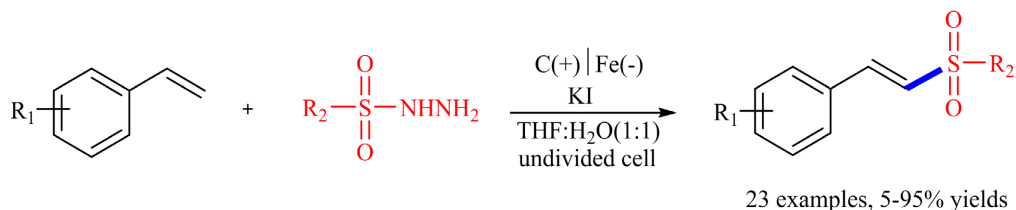


Figure 4. Sulfonation of olefins

图 4. 烯烃的磺酰化

2017 年, Huang 小组[15]发展了一种利用肉桂酸与芳香磺酰肼电化学脱羧交叉偶联合成乙烯基磺的磺酰化方法(图 5)。该方法在空气和室温下进行, 对于含取代基的肉桂酸、芳基磺酰肼都能很好的兼容,

以中等至良好的产率获得了一系列相应的(E)-乙烯基砜, 具有优异的立体选择性。值得注意的是, 当肉桂酸含强吸电子基团如三氟甲基和氰基时会影响反应导致较低的产率。脂肪族磺酰肼与反应条件不相容, 没有检测到预期的产物。该电化学方法为使用脱羧策略合成乙烯基砜提供了新的方法。

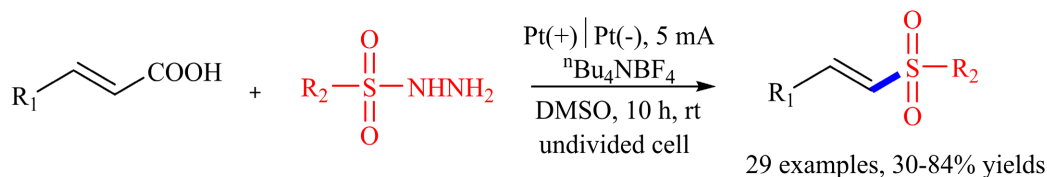


Figure 5. Decarboxylative sulfonylation of cinnamic acids

图 5. 肉桂酸的脱羧磺酰化

2018 年, 雷爱文等[16]报道了一种利用磺酰肼和醇实现烯烃的电化学烷氧基磺酰化反应, 合成了一系列 β -烷氧基砜(图 6)。该方法为烯烃的双官能团化, 同时上了磺酰基和烷氧基, 产率最高可达 97%。此外, 当脂肪族烯烃如环己烯和烯丙基苯用作底物时, 没有检测到所需的产物。在此电化学方法中, 一些官能团如卤素、烷氧基甚至羟基是完全耐受的。

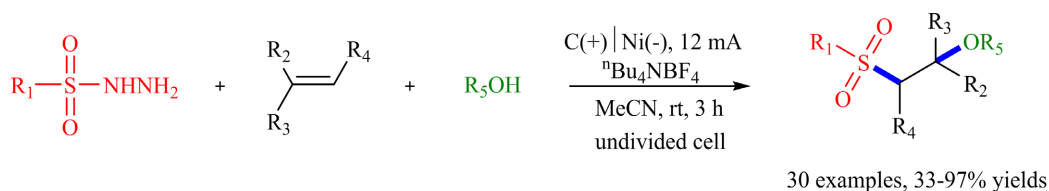


Figure 6. Alkoxy sulfonylation of alkenes

图 6. 烯烃的烷氧基磺酰化

2019 年, Kim 课题组[17]发展了一例电化学催化的烯基环丁醇的磺酰化/半频哪醇重排反应(图 7), 该反应以芳基磺酰肼为磺酰基源。以中等到良好的产率合成了一系列含磺酰基的环状酮类化合物。该反应具有较好的底物兼容性和官能团耐受性, 为合成多一个碳的 β 位磺酰化的环状酮化合物提供了一种条件温和且对环境友好的方法。

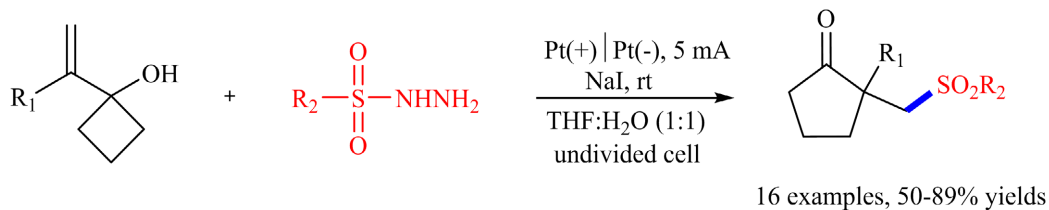


Figure 7. Aryl sulfonylation of alkenyl cyclobutanol

图 7. 烯基环丁醇的磺酰化

2020 年, Terent'ev 课题组报道了一例电化学条件下叠氮乙烯和磺酰肼合成一系列 β -烯胺基砜类化合物的工作(图 8) [18]。该催化体系能够兼容各种官能团, 均能顺利实现对应目标产物的合成, 具有较好的底物兼容性和官能团耐受性, 但对于对硝基苯磺酰肼和间硝基苯磺酰肼, 仅能分别以 19%和 10%的收率获得目标产物。该工作是自由基机理, 磺酰自由基来源于生成的磺酰碘发生均裂。对照试验表明, 反应过程中生成的 I_2 不是磺酰肼氧化的关键试剂。

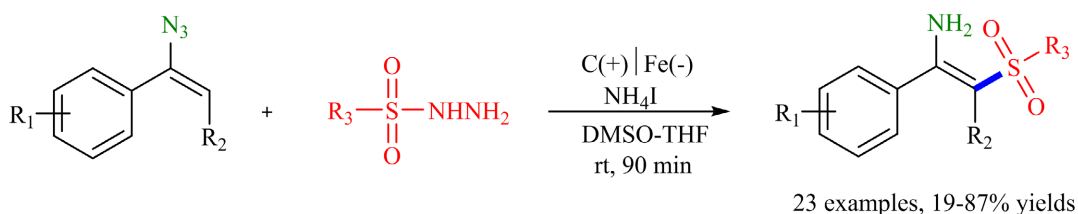


Figure 8. Sulfonylation of vinyl azides

图 8. 叠氮乙烯的磺酰化

2020 年, Liao 小组报道了在碘盐水溶液中将各种烯烃和磺酰肼电化学转化为乙烯基磺的方法(图 9) [19]。该反应条件温和, 以四丁基碘化铵为催化剂, 获得了一系列具有良好选择性和产率的(E)-乙烯基磺。此外, 吡啶、呋喃、噻吩等杂芳烃的乙烯均以中等产率得到对应化合物。该反应的克级合成表明了该工艺的工业用途前景。

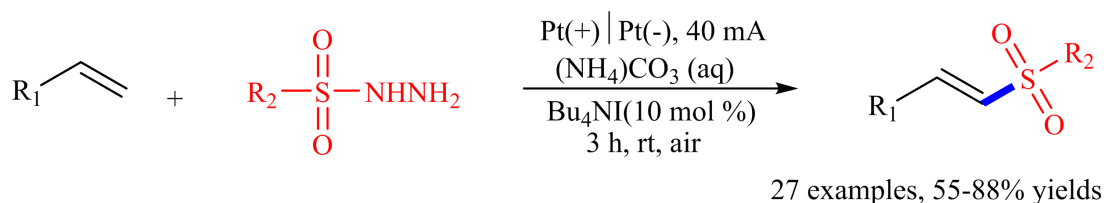


Figure 9. Sulfonylation of olefins

图 9. 烯烃的磺酰化

2020 年, 潘英明课题组[20]发展了一例电化学条件下以芳基磺酰肼为磺酰基源的芳炔磺酰化反应(图 10)。该方法的显著优点是不需要炔烃预官能化、原子经济性高、无过渡金属和氧化剂、官能团耐受性好等。含有强给电子和吸电子基团的末端炔烃在该反应中也发挥了很好的作用, 以中等至良好的产率得到相应的产物, 但烷基炔烃和烷基磺酰肼均不能获得对应的预期产物。此外, 合成的大多数化合物对肿瘤细胞具有良好的抑制活性。

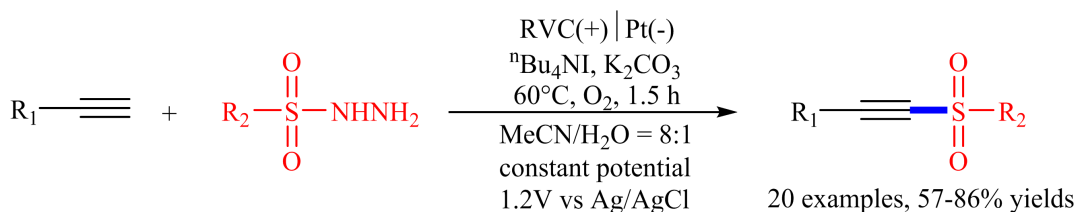


Figure 10. Sulfonylation of arylacetylenes

图 10. 芳炔的磺酰化

2020 年, Jiang 等人[21]开发了一种新的电化学 1,6-烯炔的三组分环卤磺酰化反应(图 11), 成功地获得了 33 个实例, 且底物具有良好的普适性。卤素盐发挥着电解质和氧化还原催化剂以及卤化试剂的三重作用。该反应的合成潜力表现在其成键效率、极端的骨架聚合和易于衍生化, 这为 1,n-烯炔的催化双功能化开辟了新途径。同年, 该课题组又报道了含 1,5-烯炔的电化学环碘磺酰化反应(图 12) [22], 获得了碘磺酰化的(E)-螺环烯类化合物。该反应在室温和空气条件下进行, 反应的底物适用性广、官能团耐受性好, 具有良好立体选择性。

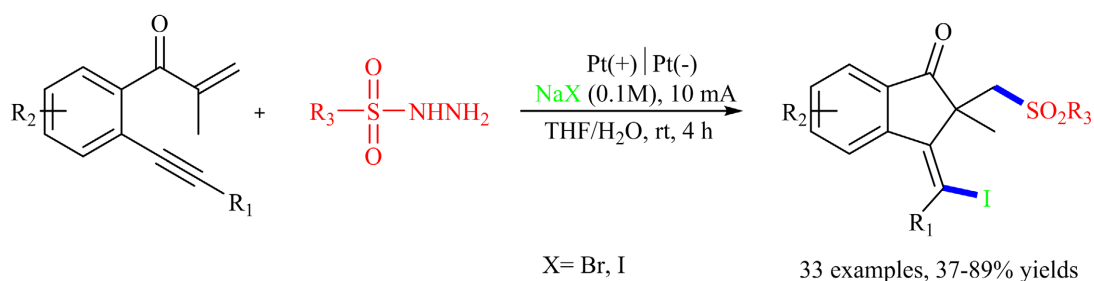


Figure 11. Electrocatalytic three-component annulation-halo sulfonylation of 1,6-enynes

图 11. 1,6-烯炔的电催化三组分环卤磺酰化

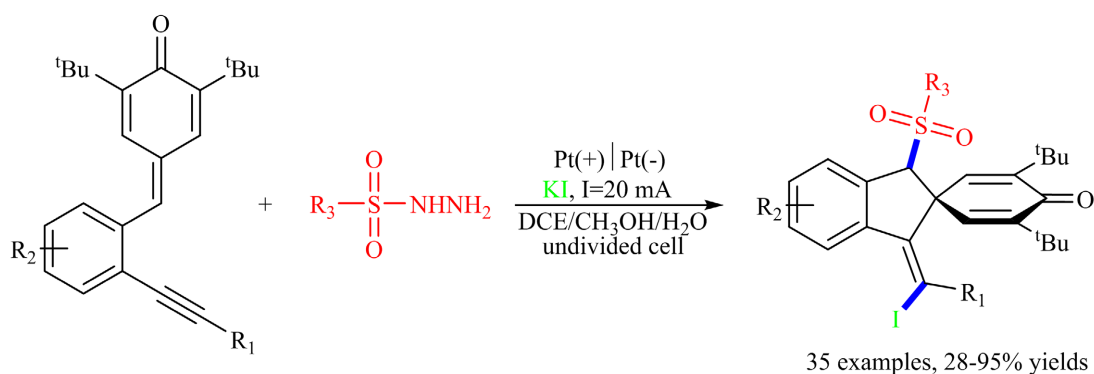


Figure 12. Electrochemical annulation-iodo sulfonylation of 1,5-enyne

图 12. 1,5-烯炔的电化学环碘磺酰化

2.3. 与胺反应

2016 年, Terent'ev 等人[23]以芳基磺酰肼为磺酰化试剂与各种二级胺电化学合成了磺酰胺(图 13)。该方法在 MeCN/H₂O 的体系中采用各种卤化物作为电解质, 以石墨作阳极, 铁作阴极, 以中到高的产率合成了磺酰胺。其中, NH₄Br 和 NH₄Cl 的效果最好。对氯和对硝基的苯磺酰肼由于吸电子基团的影响使其产率较低。此外, 作者还用对甲苯磺酸钠与相应的胺电化学合成了部分磺酰胺。

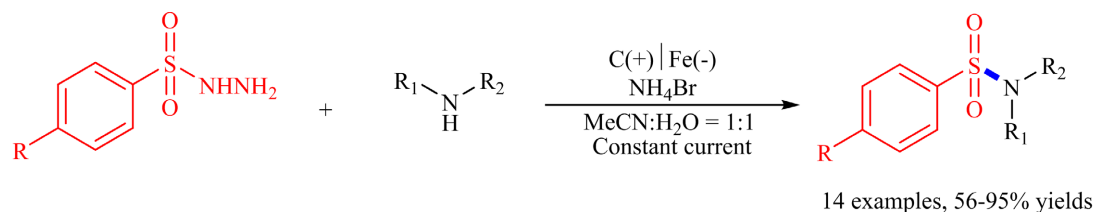


Figure 13. Sulfonylation of secondary amines

图 13. 仲胺的磺酰化

2017 年, Sheykhan 等人[24]首次开发了一种通过磺酰肼和叔胺之间的电化学反应; 在室温条件下, 以 Na₂SO₄ 为支持电解质, 电化学氧化偶联得到芳基磺酰胺的方法(图 14)。与现有完全依赖于使用季铵盐或含卤素溶剂/电解质的方法相比, 此方法在无需任何卤化物离子参与的情况下进行。值得注意的是, 在含苄基的叔胺中, 由于苄基位置形成的自由基更稳定, 使得它优先发生了裂解, 从而得到脱苄基化产物而非去甲基化产物。

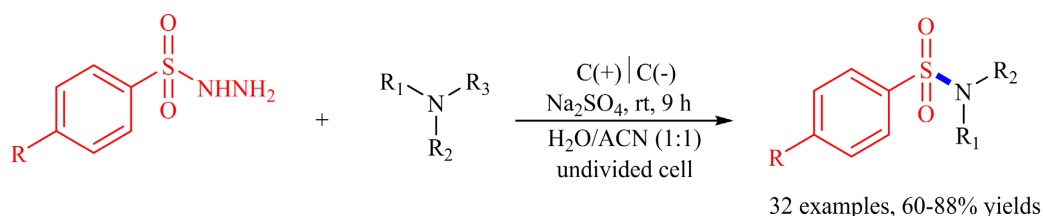


Figure 14. Sulfonation of tertiary amines

图 14. 叔胺的磺酰化

2019 年, Lee 小组[25]发展了一例电化学条件下芳基磺酰肼与叔胺合成 β -烯胺基磺的方法(图 15), 烯烃来自叔胺的氧化。该方法能够兼容各种常见官能团的芳基磺酰肼, 但对于叔胺类底物的适用性未做系统性的探究。此外, 该反应过程需要空气或氧气作为氧化剂; 若是在氮气条件下, 得到的主要产物是芳基磺酰胺。

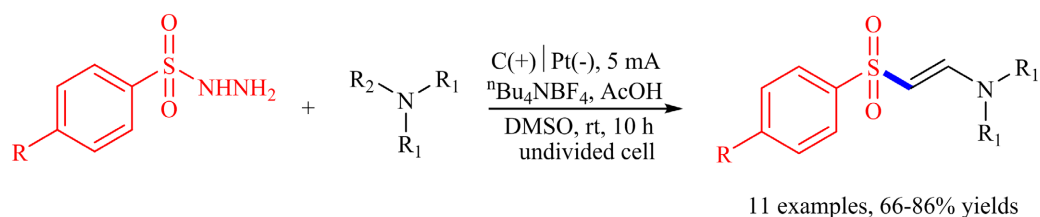


Figure 15. Electrochemical coupling of tertiary amines and arylsulfonyl hydrazides

图 15. 叔胺与芳基磺酰肼的电化学偶联

2.4. 其它反应

硫代磺酸酯是一类重要的化合物, 具有抗菌、抗炎、抗肿瘤和抗病毒等广泛的药理活性。2018 年, Chen 小组报道了硫醇和磺酰肼高效地电化学氧化为硫代磺酸酯的方法(图 16) [26]。该方法在室温下, 以碘化铵作为氧化还原催化剂和电解质, 以乙腈为溶剂, 以中等至良好的收率合成了一系列不对称硫代磺酸酯。使用各种芳基/杂芳基/烷基硫醇和芳基/杂芳基磺酰肼证明了反应的底物适用性广、官能团耐受性好。并且部分化合物对肿瘤细胞具有潜在的抑制活性。EPR 实验和控制实验结果表明该反应是通过自由基途径进行的。克级反应的顺利实现还表明了该反应的工业应用潜力。

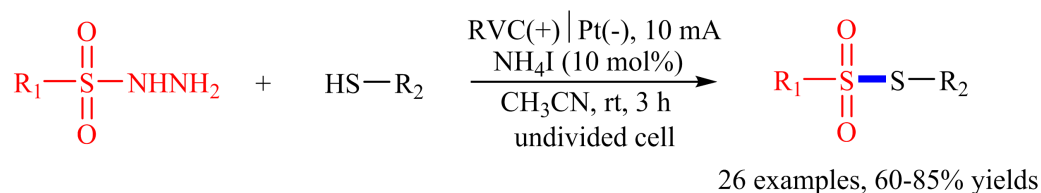


Figure 16. Electrochemical sulfonation of thiols with sulfonyl hydrazides

图 16. 硫醇与磺酰肼的电化学磺酰化

2019 年 Yuan 等人[27]报告了喹啉 N-氧化物的 C2 芳基化, 其中磺酰肼作为合适的芳基化源(图 17)。该反应的底物范围很广, 各种磺酰肼可以与不同的取代喹啉 N-氧化物很好地反应生成相应的 2-芳基喹啉衍生物, 化学产率中等至良好。值得注意的是, 烷基磺酰肼未得到对应的烷基化产物。该反应为合成 2-取代喹啉提供了新的策略。

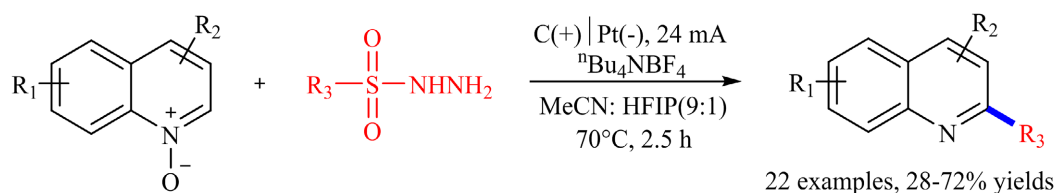


Figure 17. Electrochemical deoxygenative C2 arylation of quinoline N-oxides

图 17. 喹啉 N-氧化物的 C2 芳基化

3. 总结

综上所述, 本文综述了到 2021 年为止在有机合成中磺酰肼的电化学氧化反应的研究进展, 特别是磺酰肼电化学氧化生成自由基中间体及其后续的磺酰化反应。这些电化学合成反应的最大优点是不使用化学氧化剂和过渡金属催化剂以及温和的反应条件, 并且反应的副产物仅为氮气和氢气。这为 C-H 磺酰化反应的研究提供了一种新的合成策略。然而, 磺酰肼的电化学氧化反应的许多方面还没有被人们完全了解, 并且还没有得到很好的发展。磺酰肼的电化学氧化反应是当前有机化学和绿色化学研究的热点之一。尽管在以磺酰肼作为磺酰自由基前体的电化学转化方面已经取得了巨大的成就, 但在电化学条件下, 仍有许多有趣的转化在这一试剂上还未实现, 这将引起越来越多科研工作者的关注。

参考文献

- [1] Xu, K., Khakyzadeh, V., Bury, T. and Breit, B. (2014) Direct Transformation of Terminal Alkynes to Branched Allylic Sulfones. *Journal of the American Chemical Society*, **136**, 16124-16127. <https://doi.org/10.1021/ja509383r>
- [2] Wolf, W.M. (1999) The Fungicidal Activity of β -keto Sulfones. Molecular Conformation of α -Phenylhydrazono- β -ketosulfones as Determined by an X-Ray Analysis. *Journal of Molecular Structure*, **474**, 113-124. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(98\)00565-1](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(98)00565-1)
- [3] Yang, H., Carter, R.G. and Zakharov, L.N. (2008) Enantioselective Total Synthesis of Lycopodine. *Journal of the American Chemical Society*, **130**, 9238-9239. <https://doi.org/10.1021/ja803613w>
- [4] Crowley, P.J., Fawcett, J., Kariuki, B.M., Moralee, A.C., Percy, J.M. and Salafia, V. (2002) Basic and Reductive Sulfone-Directed Ring-Opening Reactions of Difluorinated Oxa[2,2,1]bicycloheptane. *Organic Letters*, **4**, 4125-4128. <https://doi.org/10.1021/ol0268743>
- [5] Yazdanyar, S., Boer, J., Ingvarsson, G., Szepletowski, J.C. and Jemec, G.B.E. (2011) Dapsone Therapy for Hidradenitis Suppurativa: A Series of 24 Patients. *Dermatology*, **222**, 342-346. <https://doi.org/10.1159/000329023>
- [6] Hartz, R.A., Arvanitis, A.G., Arnold, C., Rescinito, J.P., Hung, K.L., Zhang, G., Wong, H., Langley, D.R., Gilligan, P.J. and Trainor, G.L. (2006) Synthesis and Evaluation of 2-Anilino-3-phenylsulfonyl-6-methylpyridines as Corticotropin-Releasing Factor 1 Receptor Ligands. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, **16**, 934-937. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2005.10.097>
- [7] Otzen, T., Wempe, E.G., Kunz, B., Bartels, R., Lehmark-Yvetot, G., Hänsel, W., Schaper, K.-J. and Seydel, J.K. (2004) Folate-Synthesizing Enzyme System as Target for Development of Inhibitors and Inhibitor Combinations against *Candida albicans* Synthesis and Biological Activity of New 2,4-Diaminopyrimidines and 4'-Substituted 4-Aminodiphenyl Sulfones. *Journal of Medicinal Chemistry*, **47**, 240-253. <https://doi.org/10.1021/jm030931w>
- [8] Hofman, K., Liu, N.W. and Manolikakes, G. (2018) Radicals and Sulfur Dioxide: A Versatile Combination for the Construction of Sulfonyl-Containing Molecules. *Chemistry A European Journal*, **24**, 11852-11863. <https://doi.org/10.1002/chem.201705470>
- [9] Liu, N.W., Liang, S. and Manolikakes, G. (2016) Recent Advances in the Synthesis of Sulfones. *Synthesis*, **48**, 1939-1973. <https://doi.org/10.1055/s-0035-1560444>
- [10] Yuan, Y., Yu, Y., Qiao, J., Liu, P., Yu, B.J., Zhang, W.K., Liu, H.L., He, M., Huang, Z.L. and Lei, A.W. (2018) Exogenous-Oxidant-Free Electrochemical Oxidative C-H Sulfonylation of Arenes/Heteroarenes with Hydrogen Evolution. *Chemical Communications*, **54**, 11471-11474. <https://doi.org/10.1039/C8CC06451B>
- [11] Zhang, Y.Z., Mo, Z.Y., Wang, H.S., Wen, X.A., Tang, H.T. and Pan, Y.M. (2019) Electrochemically Enabled Chemo-selective Sulfonylation and Hydrazination of Indoles. *Green Chemistry*, **21**, 3807-3811.

- <https://doi.org/10.1039/C9GC01201J>
- [12] Mahanty, K., Maiti, D. and Sarkar, S.D. (2020) Regioselective C-H Sulfonylation of 2H-Indazoles by Electrosynthesis. *The Journal of Organic Chemistry*, **85**, 3699-3708. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.9b03330>
 - [13] Meadows, D.C., Sanchez, T., Neamati, N., North, T.W. and Gervay-Hague, J. (2007) Ring Substituent Effects on Biological Activity of Vinyl Sulfones as Inhibitors of HIV-1. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, **15**, 1127-1137. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2006.10.017>
 - [14] Terent'ev, A.O., Mulina, O.M., Pirgach, D.A., Ilovaisky, A.I., Syroeshkin, M.A., Kapustina, N.I. and Nikishin, G.I. (2017) Electrosynthesis of Vinyl Sulfones from Alkenes and Sulfonyl Hydrazides Mediated by KI: An Electrochemical Mechanistic Study. *Tetrahedron*, **73**, 6871-6879. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2017.10.047>
 - [15] Zhao, Y., Lai, Y.L., Du, K.S., Lin, D.Z. and Huang, J.M. (2017) Electrochemical Decarboxylative Sulfonylation of Cinnamic Acids with Aromatic Sulfonylhydrazides to Vinyl Sulfones. *The Journal of Organic Chemistry*, **82**, 9655-9661. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.7b01741>
 - [16] Yuan, Y., Cao, Y.M., Lin, Y.P., Li, Y.L., Huang, Z.L. and Lei, A.W. (2018) Electrochemical Oxidative Alkoxysulfonylation of Alkenes Using Sulfonyl Hydrazines and Alcohols with Hydrogen Evolution. *American Chemical Society Catalysis*, **8**, 10871-10875. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b03302>
 - [17] Kim, Y.J. and Kim, D.Y. (2019) Electrochemical Radical Arylsulfonylation/Semipinacol Rearrangement Sequences of Alkenylcyclobutanols: Synthesis of β -Sulfonated Cyclic Ketones. *Tetrahedron Letters*, **60**, 1287-1290. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2019.04.009>
 - [18] Mulina, O.M., Zhironkina, N.V., Paveliev, S.A., Demchuk, D.V. and Terent'ev, A.O. (2020) Electrochemically Induced Synthesis of Sulfonylated N-Unsubstituted Enamines from Vinyl Azides and Sulfonyl Hydrazides. *Organic Letters*, **22**, 1818-1824. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.0c00139>
 - [19] Lai, Y.L., Mo, Y.Y., Yan, S.X., Zhang, S.L., Zhu, L.J., Luo, J.M., Guo, H.S., Cai, J.P. and Liao, J.H. (2020) Electrochemical Sulfonylation of Alkenes with Sulfonyl Hydrazides: A Metal- and Oxidant-Free Protocol for the Synthesis of (E)-vinyl Sulfones in Water. *The Royal Society of Chemistry Advances*, **10**, 33155-33160. <https://doi.org/10.1039/D0RA07212E>
 - [20] Mo, Z.Y., Zhang, Y.Z., Huang, G.B., Wang, X.Y., Pan, Y.M. and Tang, H.T. (2020) Electrochemical Sulfonylation of Alkynes with Sulfonyl Hydrazides: A Metal- and Oxidant-Free Protocol for the Synthesis of Alkynyl Sulfones. *Advanced Synthesis & Catalysis*, **362**, 2160-2167. <https://doi.org/10.1002/adsc.201901607>
 - [21] Jiang, B., Zhang, T.S., Hao, W.J., Wang, R., Wang, S.C. and Tu, S.J. (2020) Electrocatalytic Three-Component Annulation-Halosulfonylation of 1,6-Enynes toward 1-Indanones Using Sodium Halides as Both Halogen Sources and Electrolytes. *Green Chemistry*, **22**, 4259-4269. <https://doi.org/10.1039/D0GC00771D>
 - [22] Zuo, H.D., Hao, W.J., Zhu, C.F., Guo, C., Tu, S.J. and Jiang, B. (2020) Electrochemical Annulation-Iodosulfonylation of 1,5-Enyne-Containing Para-Quinone Methides (p-QMs) to Access (E)-Spiroindenes. *Organic Letters*, **22**, 4471-4477. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.0c01470>
 - [23] Terent'ev, A.O., Mulina, O.M., Pirgach, D.A., Syroeshkin, M.A., Glinushkin, A.P. and Nikishin, G.I. (2016) Electrochemical Synthesis of Sulfonamides from Arenesulfonohydrazides or Sodium p-methylbenzenesulfinate and Amines. *Mendeleev Communications*, **26**, 538-539. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2016.11.027>
 - [24] Sheykhan, M., Khani, S., Abbasnia, M., Shaabanzadeh, S. and Joafshan, M. (2017) An Approach to C-N Activation: Coupling of Arenesulfonyl Hydrazides and Arenesulfonyl Chlorides With tert-Amines via a Metal-, Oxidant- and Halogen-Free Anodic Oxidation. *Green Chemistry*, **19**, 5940-5948. <https://doi.org/10.1039/C7GC03141F>
 - [25] Kim, H.S. and Lee, S. (2019) Electrochemical Coupling of Arylsulfonyl Hydrazides and Tertiary Amines for the Synthesis of β -Amidovinyl Sulfones. *European Journal of Organic Chemistry*, **2019**, 6951-6955. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201901277>
 - [26] Mo, Z.Y., Swaroop, T.R., Tong, W., Zhang, Y.Z., Tang, H.T., Pan, Y.M., Sun, H.B. and Chen, Z.F. (2018) Electrochemical Sulfonylation of Thiols with Sulfonyl Hydrazides: A Metal- and Oxidant-Free Protocol for the Synthesis of Thiosulfonates. *Green Chemistry*, **20**, 4428-4432. <https://doi.org/10.1039/C8GC02143K>
 - [27] Yuan, Y., Jiang, M.B., Wang, T., Xiong, Y.K., Li, J., Guo, H.J. and Lei, A.W. (2019) Synergy of Anodic Oxidation and Cathodic Reduction Leads to Electrochemical Deoxygenative C2 Arylation of Quinoline N-Oxides. *Chemical Communications*, **55**, 11091-11094. <https://doi.org/10.1039/C9CC05841A>