

芳烃的脱芳构化双官能团化反应研究

梁国庆

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8月26日; 录用日期: 2025年11月21日; 发布日期: 2025年12月2日

摘要

芳烃的脱芳构化双官能团化反应作为有机合成领域的重要研究方向之一, 因其能够将稳定的芳香环结构转化为具有丰富反应活性的多官能团化的脂肪族化合物, 在天然产物合成、药物化学及材料科学等领域展现出巨大应用潜力。芳香环因共轭大 π 键的存在而具备特殊稳定性, 其脱芳构化过程需打破共轭体系, 同时引入两种不同官能团, 这一过程既需要精准控制反应的区域选择性和化学选择性, 又需解决反应活性与选择性之间的平衡问题。本文综述过渡金属催化剂, 光催化, 以及重排加成等方法成功实现了多种芳烃的脱芳构化双官能团化转化的进展。

关键词

脱芳构化, 双官能团化, 芳香环

Research on the Deareneation and Bifunctionalization Reaction of Aromatic Hydrocarbons

Guoqing Liang

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

Received: August 26, 2025; accepted: November 21, 2025; published: December 2, 2025

Abstract

The dearomatization and bifunctionalization of aromatic hydrocarbons, as one of the important research directions in organic synthesis, has shown great application potential in the fields of natural product synthesis, medicinal chemistry, and materials science due to its ability to convert stable aromatic ring structures into multifunctionalized aliphatic compounds with rich reactivity. The aromatic ring has special stability due to the existence of a conjugated large π bond, and its

dearomatization process requires breaking the conjugated system and simultaneously introducing two different functional groups. This process not only needs precise control of the regioselectivity and chemoselectivity of the reaction, but also needs to solve the balance problem between reactivity and selectivity. This article reviews the progress of various methods, including transition metal catalysts, photocatalysis, and rearrangement addition, in successfully achieving the dearomatization and bifunctionalization transformation of various aromatic hydrocarbons.

Keywords

Dearomatization, Bifunctionalization, Aromatic Ring

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

脱芳构化双官能团化反应因其能在一步反应中同时引入两个不同的官能团,显著提高反应的原子经济性和步骤经济性,近年来成为有机合成化学领域的研究热点。该类反应不仅可以快速构建具有复杂结构的环烯衍生物,还能引入其他官能团,赋予产物丰富的化学多样性和潜在的生物活性,在药物合成、天然产物全合成及材料化学等领域具有重要的应用价值。近些年来开发了过渡金属催化[1]-[4],光催化[5]-[9],亲核试剂或亲电试剂加成[10]以及重排加成[11]的方法实现了反应的高区域选择性和立体选择性,以及避免了多产物的生成,深入研究芳烃的脱芳构化双官能团化反应丰富有机合成方法学,也为药物研发和材料合成提供强有力的技术支持。

2. 过渡金属介导的脱芳构化

2.1. 铬配合物

1983年, Kundig [12]及他的合作者报道了碳亲核试剂和碳亲电试剂在 $\text{Cr}(\text{CO})_3$ 与芳烃进行配位后双键上的顺序加成反应。自从那之后,这种方法就得到了广泛的发展。由于阴离子(环己二烯基)与 $\text{Cr}(\text{CO})_3$ 配合物的适度亲核性,络合物片段的亲电性质使得芳烃缺电子,使其容易受到亲核试剂进攻,与碳亲电试剂的反应比简单的质子化受到更多的限制,但其具有高度区域选择性的优点。具体而言,当与碳亲电试剂的反应相比,从中间体解离碳阴离子的速度较慢时,这些反应是成功的。该反应加料顺序通常作为一锅反应进行,所提出的反应顺序如图1所示。

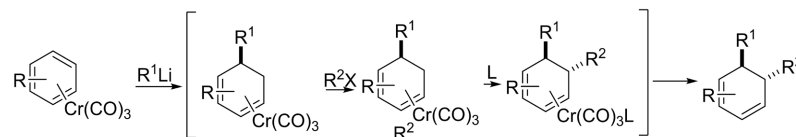


Figure 1. The process of chromium coordination

图1. 铬配位的过程

另外据报道在 CO 气氛下的质子化允许 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 循环利用[13]。这些性质导致 1,4-二甲氧基苯区域选择性转化为柔红霉素酮前体[14],如图2所示。之后亲核试剂的进攻遵循预期趋势,在 β 位置不可逆地发生。在这种情况下,用硝酸铈铵在 $\text{THF}/\text{H}_2\text{O}$ (9:1)中进行质子化/去络合,后通过一系列手段将缩硫酮脱保

护变成酮，同时在氢气钨碳的条件下将双键还原氢化。这种方法在早期被扩展到分子内反应，尽管到目前为止只有少数报道。现有的例子很好地说明了高选择性快速合成复杂有机化合物的潜力。

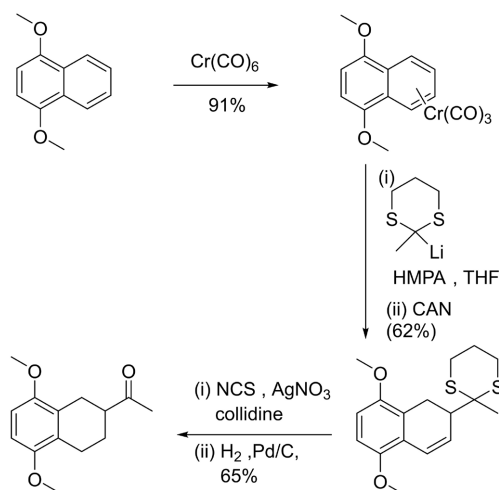


Figure 2. Dearomatization of 1,4-dimethoxynaphthalene to a daunomycinone precursor

图 2. 1,4-二甲氧基萘的脱芳构化生成柔红霉素酮前体

2.2. 锰配合物

与芳烃三羰基铬配合物相比，芳烃三羰基锰配合物的亲电性增强，因此容易受到各种亲核试剂的攻击。然而，简单加入亲核试剂，然后在酸性或氧化条件下裂解，通常会导致恢复芳香性产物，或者在分离脱芳构化产物的情况下，会产生许多二烯异构体。因此，要想得到脱芳构化产物的路线需依赖于以下方法，如在 1992 年，Tonia 组[15][16]需要用两种亲核试剂处理。从芳烃锰络合物中获得脱芳构化产物的途径涉及使用反应性很强的亲核试剂，第一亲核试剂可以是氢化物或 C-亲核试剂，但第二种总是 C-亲核试剂。因此，可以分离出含有一个或两个碳单元的产物。反应模式为先用 LiAlH_4 或 MeLi 处理芳烃三羰基锰配合物，使其具有低亲电性，然后反应中亲核试剂必须用于第二次亲核加成才能成功。这种连续的亲核试剂加成次序已经取得了一些成功，如图 3 所述，最后在氧气条件下搅拌，即可成功地得到脱芳构化的产物。

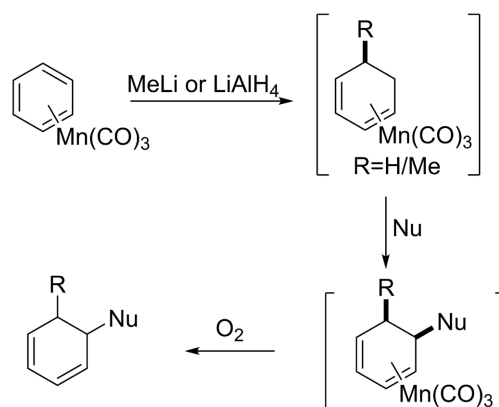


Figure 3. The process of manganese coordination

图 3. 锰配位的过程

2.3. 锇配合物

在 1997 年, Harman [17] 的综述中详细介绍了 Os(II) 介导芳烃的转化。该小组工作重点是研究这些配合物的亲电/亲核加成顺序。该反应过程是苯甲醚的锇配合物在酸性条件下很容易进行质子化, 得到氧鎓中间体, 然后是 Michael 1,4-加成反应, 与甲硅烷基烯醇醚加成, 得到脱芳构化的二烯。在这个阶段, 一个单一的碳单元被添加到具有高区域和立体控制的芳烃中, 亲核试剂的进攻是在锇单元之外的芳烃中。得到的烯基烯醇醚的锇络合物可以经过三步过程以中等收率转化为取代的烯酮, 如图 4。

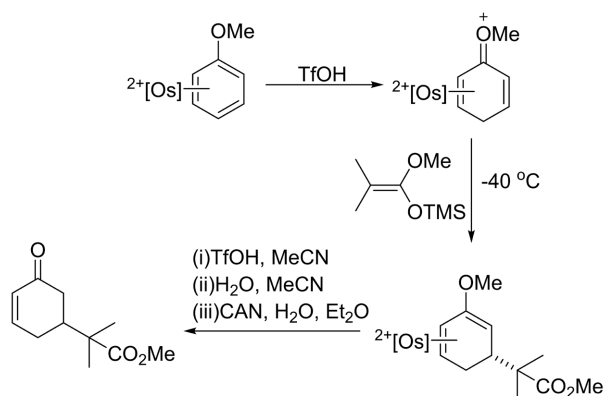


Figure 4. The process of osmium coordination
图 4. 锇配位的过程

2.4. 小结

过渡金属介导的芳烃脱芳构化双官能团化反应中, Cr、Mn、Os 三种金属配合物体系各有特点。Cr(CO)₃ 体系凭借与芳烃配位后对反应区域选择性的精准控制, 在天然产物前体(如柔红霉素酮前体)合成中展现出显著优势, 且实现了 Cr(CO)₆ 的循环利用, 一定程度提升了经济性; Mn 配合物体系因亲电性更强, 易受亲核试剂攻击, 但需通过两次亲核试剂加成且严格控制反应条件才能获得目标脱芳构化产物, 产物易出现二烯异构体; Os(II) 体系则通过质子化生成氧鎓中间体, 再经 Michael 加成实现高区域与立体控制的脱芳构化, 不过产物收率多为中等, 且反应步骤相对复杂。

3. 光化学环加成脱芳构化

3.1. 邻位环加成

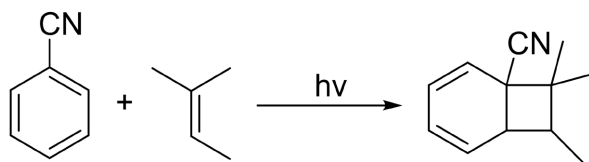


Figure 5. The cycloaddition product of benzamide with 2-methyl-2-butene
图 5. 苯甲腈与 2-甲基-2-丁烯的光环加成产物

在 1963 年, Buchi 和同事[18]以良好的收率分离出苯甲腈和 2-甲基-2-丁烯经光照之后的邻位加成的脱芳构化产物, 产率为 63%, 如图 5。然而, 如果在反应中添加二苯甲酮则会干扰该反应, 该反应仅分离出 0.05% 的产物, 产生大量的二苯甲酮的衍生物。后来 Wilzbach 和 Kaplan [19] 观察到, 苯与顺式和反式

丁烯在 254 nm 下的正加成反应具有立体特异性, 在光照过程中, 邻位加合物的量减少, 有利于间位和对位加合物。Smith 等人[20]发现了溶剂效应, 当烯烃比较富电子或缺电子时, 邻位加成反应更有利, 如果不是这样, 则主要观察到间位加合物。这些特征也出现在溶剂效应中, 间位加成对溶剂的性质不敏感, 而邻位加成则更受极性溶剂的青睐。

3.2. 间位环加成

在 1977 年, Ors 和他的同事[21]报导了芳烃间位环加成的脱芳构化产物。该小组研究了苯甲醚与十几种无环或环状烯烃之间的反应性, 研究发现反应通常是间位加成为主要产物, 几乎总是作为内异构体获得。化学产率在 20%至 85%之间, 量子产率在 2%至 21%之间。其中苯甲醚与环戊烯在光照条件 254 nm 下可以得到良好的产率, 随后在酸性条件下水解可以获得脱甲基互变为酮的脱芳构化产物, 为进一步转化为其他官能团化提供了条件, 如图 6。

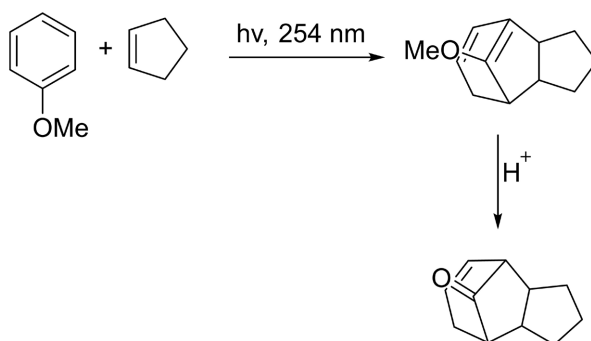


Figure 6. The photoaddition product of benzyl ether and cyclopentene

图 6. 苯甲醚与环戊烯的光环加成产物

在 1981 年, Wender 和 Howbert[22]发表的耸人听闻的文章中揭示了分子内光环加成产物这一反应的真正潜力, 其中, 富电子芳烃特别是二烷基苯甲醚之间的电离势差、系链长度和烯烃的取代度所施加的限制使可能的光环加合物总数从 168 个减少到仅 2 个。然后, 间位加合物的混合物被进一步转化为(±)- α -雪松烯, 这是合成界认为有史以来最优雅、最有效的全合成之一。这种合成的一个显著特征是, 通过用溴分子和自由基脱溴处理, 两种异构体间环加合物都会转化为单一产物。双键的亲电活化和甲氧基的存在在引发了三元环的断裂。最终用 Wolff-Kischner 还原直接生成了目标产物, 如图 7。

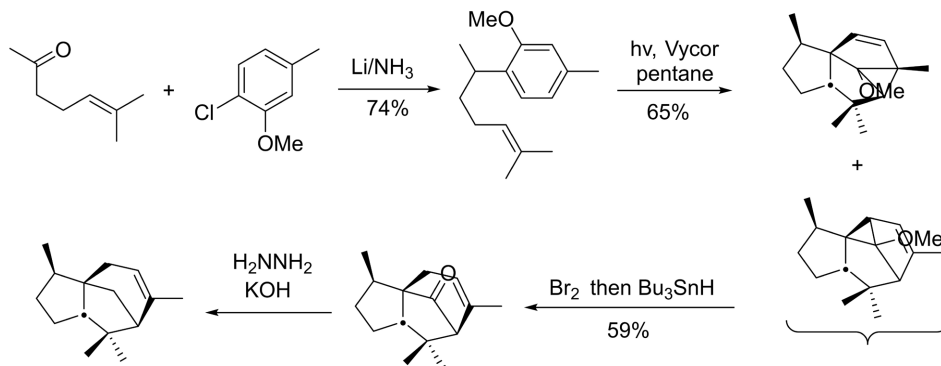


Figure 7. Total synthesis of (±)- α -cedrene

图 7. 全合成(±)- α -雪松烯

3.3. 对位环加成

在 1993 年, Gilbert 及成员[23]发现了分子间的环加成, 苯甲腈与 2,3-二甲基-1,3-丁二烯在光照条件 254 nm 下得到对位环加成的脱芳构化产物, 如图 8。Gilbert 和 Taylor [24]观察到分子内的环加成, 使用苯基乙烯基醚在光照下不会产生任何邻位加合物, 而是产生 15:1 比例的对位/间位的产物如图 9, 并且令人思考的是, 在长时间照射后, 观察到会发生一些可逆性, 比例逐渐变为 5:1。

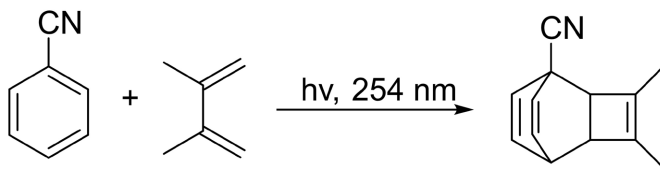


Figure 8. The ring addition reaction of benzonitrile with butadiene derivatives

图 8. 苯甲腈与丁二烯衍生物的光环加成反应

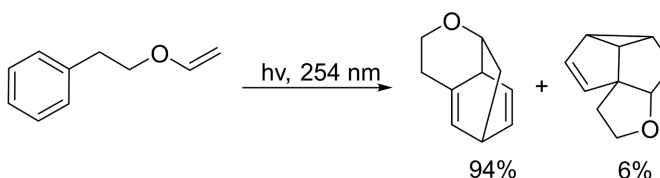


Figure 9. Ring addition within the benzyl vinyl ether molecule

图 9. 苯基乙烯基醚分子内的环加成

3.4. 小结

光化学环加成脱芳构化反应中, 邻位、间位、对位三种环加成方式各具特色。邻位环加成在特定底物组合下可实现较高产率, 且受溶剂极性和烯烃电子效应影响显著, 但易受光敏剂干扰; 间位环加成普适性相对较好, 可与多种无环/环状烯烃反应, 在天然产物全合成中展现出高效性, 不过量子产率波动较大; 对位环加成具有一定的区域选择性偏好但存在长时间光照下的可逆性问题, 导致产物比例发生变化。

4. 其他脱芳构化方法

4.1. 有机锂试剂介导

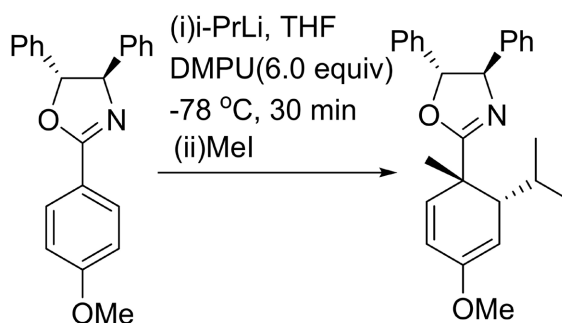


Figure 10. DMPU-promoted dearomatization

图 10. DMPU 促进的脱芳构化

在 2008 年, Clayden 小组[25]研究了锂试剂介导的脱芳构化, 他们发现, 在使用 N, N'-二甲基丙烯脲(DMPU)可以激活有机锂亲核试剂对 2-芳基反式-4,5-二苯基恶唑啉的苯环进行立体选择性亲核进攻, 且过程中不需要任何过渡金属的参与。该反应模式就是将底物溶于 THF 溶液中并置于-78 度中, 用 i-PrLi 锂化并加入 6 倍当量的 DMPU, 反应 30 分钟后加入甲基碘淬灭后, 恶唑啉主要转化为预期产物, 如图 10。然而, 不加入 DMPU 该反应会产生对芳烃加成的副产物, 该副产物是通过 i-PrLi 对对甲氧基苯环的进攻形成的。当 DMPU 首次与起始原料混合(最佳比例为 6 当量)时, 环己二烯就是主要产物。化合物以 70%的收率分离为单一的非对映异构体并且有单晶指定其具体构型。

4.2. 芳基碘烷重排/加成

早在过去的几十年里, 无金属参与芳基碘烷的功能化就引起了科学家们的广泛关注[26][27], 他们的方案总结起来是允许邻位未取代的芳基碘烷通过脱芳构化和脱质子化重排过程与其他额外的亲核试剂进行氧化还原中性交叉偶联。在 2019 年, 彭课题组[11][28]通过查阅文献, 受这有趣的反应模式的启发, 他们课题组构建了一种“重排/加成”序列, 可以实现邻位取代芳基碘烷的脱芳构化双官能化, 如图 11。

首先, 2,6-二甲基苯基碘烷的[3,3]重排过程可以形成脱芳构化的中间体, 该中间体可视为碘(III)取代的环己二烯类化合物。这种物质是高度亲电的, 很容易被亲核试剂捕捉, 得到双官能团化的产物。总的来说, 该方法允许将两种不同的亲核试剂依次引入到苯环中, 从而产生一种高度功能化的脱芳构化的产物。然而, 早在 1991 年, Ochiai [29]之前就已经研究了邻位取代的芳基碘烷(2,6-二甲基苯基碘烷)与炔丙基硅烷的反应, 反应得到了恢复芳香性的碘产物, 而不是预期的脱芳构化产物。能够成功需要满足以下几点, 芳基碘烷与亲核试剂的重排必须在低温下进行, 并在短时间内完成, 鉴于其脱芳烃结构带有侧基碘(III)部分, 原位生成的脱芳构化中间体可能不稳定。

此外, 还发现各种亲核试剂, 包括烯丙基/炔丙基硅烷[30]-[32], 二羰基化合物[33][34], 萘酚[35][36], 二氟烯醇硅醚[37]和 α -锡烷基腈[38]-[40]都适用于芳基碘烷的重排脱芳构化过程。

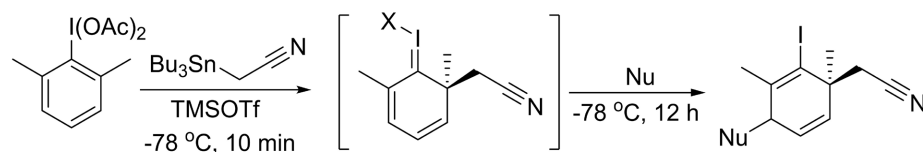


Figure 11. Aromatic iodine rearrangement addition dealkylation with nucleophilic reagents
图 11. 芳基碘与亲核试剂重排加成脱芳构化

近些年来, 游老师课题组[41]-[43]发展了不对称脱芳构化多官能团化反应, 多种手性过渡金属配合物和有机催化剂已被成功应用于促进不对称脱芳构化反应中, 从而获得具有手性富集特性的多环分子[44]。以及手性磷酸(CPA)催化不对称脱芳构化反应[45], 综合表明, 无论是富电子芳烃(吡啶、酚类、萘酚、苯并噻吩、苯并呋喃等)还是贫电子芳烃(吡啶、喹啉、异喹啉等), 在 CPA 催化剂作用下都能与各类反应物发生反应, 从而实现结构多样的多环分子合成。

5. 总结

芳烃的脱芳构化双官能团化反应是有机合成领域的重要研究方向, 其核心是通过化学转化, 打破芳烃稳定的芳香共轭体系, 同时向生成的非芳香环状结构中引入官能团。通过杂环与稠环芳烃的精准转化, 拓展反应的底物边界; 通过非贵金属催化、光-电协同催化等绿色体系, 实现反应的可持续性; 通过中间体捕获与理论计算, 深化反应机制的科学认知; 通过天然产物合成、药物修饰、材料定制等应用场景, 释放反应的实用价值。这一领域的突破不仅将推动有机合成方法学的革新, 更将为医药、材料、化工等

高端领域提供核心技术支持，助力实现“绿色合成、精准制造”的产业升级目标。

参考文献

- [1] Pape, A.R., Kaliappan, K.P. and Kündig, E.P. (2000) Transition-Metal-Mediated Dearomatization Reactions. *Chemical Reviews*, **100**, 2917-2940. <https://doi.org/10.1021/cr9902852>
- [2] Liebov, B.K. and Harman, W.D. (2017) Group 6 Dihapto-Coordinate Dearomatization Agents for Organic Synthesis. *Chemical Reviews*, **117**, 13721-13755. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00480>
- [3] Rosillo, M., Domínguez, G. and Pérez-Castells, J. (2007) Chromium Arene Complexes in Organic Synthesis. *Chemical Society Reviews*, **36**, 1589-1604. <https://doi.org/10.1039/b606665h>
- [4] Kopach, M.E., Kolis, S.P., Liu, R.G., Robertson, J.W., Chordia, M.D. and Harman, W.D. (1998) Stereodefined Tandem Addition Reactions of η^2 -Arenes: A Versatile Route to Functionalized Cyclohexenes. *Journal of the American Chemical Society*, **120**, 6199-6204. <https://doi.org/10.1021/ja980264>
- [5] Remy, R. and Bochet, C.G. (2016) Arene-Alkene Cycloaddition. *Chemical Reviews*, **116**, 9816-9849. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00005>
- [6] Wagner, P.J. (2000) Photoinduced Ortho [2 + 2] Cycloaddition of Double Bonds to Triplet Benzenes. *Accounts of Chemical Research*, **34**, 1-8. <https://doi.org/10.1021/ar000113n>
- [7] Cornelisse, J. (1993) The Meta Photocycloaddition of Arenes to Alkenes. *Chemical Reviews*, **93**, 615-669. <https://doi.org/10.1021/cr00018a002>
- [8] McCullough, J.J. (1987) Photoadditions of Aromatic Compounds. *Chemical Reviews*, **87**, 811-860. <https://doi.org/10.1021/cr00080a008>
- [9] Hoffmann, N. (2008) Photochemical Reactions as Key Steps in Organic Synthesis. *Chemical Reviews*, **108**, 1052-1103. <https://doi.org/10.1021/cr0680336>
- [10] Barner, B.A. and Meyers, A.I. (1984) Asymmetric Addition to Chiral Naphthyloxazolines. a Facile Route to 1,1,2-Tri-substituted 1,2-Dihydronaphthalenes in High Enantiomeric Excess. *Journal of the American Chemical Society*, **106**, 1865-1866. <https://doi.org/10.1021/ja00318a067>
- [11] Zhao, W., Huang, X., Zhan, Y., Zhang, Q., Li, D., Zhang, Y., et al. (2019) Dearomative Dual Functionalization of Aryl Iodanes. *Angewandte Chemie International Edition*, **58**, 17210-17214. <https://doi.org/10.1002/anie.201909019>
- [12] Kündig, E.P. and Simmons, D.P. (1983) The Transformation of Arenes into Acetyl Dienes via Nucleophilic Addition to Arene-Cr(CO)₃Complexes and Trapping with Mel. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, No. 22, 1320-1322. <https://doi.org/10.1039/c39830001320>
- [13] Boutonnet, J., Levisalles, J., Normant, J. and Rose, E. (1983) Recovery of Chromium Hexacarbonyl after Nucleophilic Reactions of Arenechromium Tricarbonyl Complexes. *Journal of Organometallic Chemistry*, **255**, C21-C23. [https://doi.org/10.1016/0022-328x\(83\)87029-6](https://doi.org/10.1016/0022-328x(83)87029-6)
- [14] Kuendig, E.P., Desobry, V. and Simmons, D.P. (1983) Regioselectivity in the Addition of Carbanions to (1,4-Dimethoxynaphthalene)Tricarbonylchromium. A New Entry into Anthracyclinone Synthesis. *Journal of the American Chemical Society*, **105**, 6962-6963. <https://doi.org/10.1021/ja00361a038>
- [15] Yeh, M.P. and Tau, S. (1992) Reactions of (η^3 -Allyl)Tetracarbonyliron Cations with the Highly Functionalized Copper Reagents RCu(Cn)Znl. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, No. 1, 13-15. <https://doi.org/10.1039/c3992000013>
- [16] Roell, B.C., McDaniel, K.F., Vaughan, W.S. and Macy, T.S. (1993) Nucleophilic Attack on Neutral Tricarbonyl(eta-5-Cyclohexadienyl)Manganese Complexes: Preparation of Substituted 1, 3-Cyclohexadienes. *Organometallics*, **12**, 224-228. <https://doi.org/10.1021/om00025a037>
- [17] Harman, W.D. (1997) The Activation of Aromatic Molecules with Pentaammineosmium(II). *Chemical Reviews*, **97**, 1953-1978. <https://doi.org/10.1021/cr940316n>
- [18] Atkinson, J.G., Ayer, D.E., Buchi, G. and Robb, E.W. (1963) Photochemical Reactions. XII.^{1,2} Addition Reactions of Olefins and Acetylenes with Benzonitrile. *Journal of the American Chemical Society*, **85**, 2257-2263. <https://doi.org/10.1021/ja00898a015>
- [19] Wilzbach, K.E. and Kaplan, L. (1971) Photoaddition of Benzene to Olefins. II. Stereospecific 1,2 and 1,4 Cycloadditions. *Journal of the American Chemical Society*, **93**, 2073-2074. <https://doi.org/10.1021/ja00737a052>
- [20] Bryce-Smith, D., Foulger, B., Forrester, J., Gilbert, A., Orger, B.H. and Tyrrell, H.M. (1980) The Photoaddition of Ethylenic Hydrocarbons to Benzene. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, 55-71. <https://doi.org/10.1039/p19800000055>
- [21] Ors, J.A. and Srinivasan, R. (1977) Photochemical 1, 3-Addition of Anisole to Olefins. Synthetic Aspects. *The Journal*

- of Organic Chemistry, **42**, 1321-1327. <https://doi.org/10.1021/jo00428a011>
- [22] Wender, P.A. and Howbert, J.J. (1981) Synthetic Studies on Arene-Olefin Cycloadditions: Total Synthesis of (+-)- α -Cedrene. *Journal of the American Chemical Society*, **103**, 688-690. <https://doi.org/10.1021/ja00393a041>
- [23] Gilbert, A. and Griffiths, O. (1993) Substituent-Directed Regioselectivity in the Photocycloaddition of 2,3-Dimethylbuta-1,3-Diene to the Benzene Ring. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, **1993**, 1379-1384. <https://doi.org/10.1039/p19930001379>
- [24] Shvo, Y. and Hazum, E. (1974) A Simple Method for the Disengagement of Organic Ligands from Iron Complexes. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, No. 9, 336-337. <https://doi.org/10.1039/c39740000336>
- [25] Clayden, J., Parris, S., Cabedo, N. and Payne, A.H. (2008) Stereoselective Dearomatizing Addition of Nucleophiles to Uncomplexed Benzene Rings: A Route to Carbocyclic Sugar Analogues. *Angewandte Chemie*, **120**, 5138-5140. <https://doi.org/10.1002/ange.200801078>
- [26] Ochiai, M. and Ito, T. (1995) Solvent Effects on Ipso versus Ortho Selectivity in the Reductive Iodonio-Claisen Rearrangement of Allenyl(p-Methoxyphenyl)Iodane. *The Journal of Organic Chemistry*, **60**, 2274-2275. <https://doi.org/10.1021/jo00112a061>
- [27] Banks, D.F. (1966) Organic Polyvalent Iodine Compounds. *Chemical Reviews*, **66**, 243-266. <https://doi.org/10.1021/cr60241a001>
- [28] Tian, J., Luo, F., Zhang, C., Huang, X., Zhang, Y., Zhang, L., et al. (2018) Selective *ortho* C-H Cyanoalkylation of (Diacetoxyiodo)Arenes through [3, 3]-Sigmatropic Rearrangement. *Angewandte Chemie International Edition*, **57**, 9078-9082. <https://doi.org/10.1002/anie.201803455>
- [29] Ochiai, M., Ito, T., Takaoka, Y. and Masaki, Y. (1991) Generation of Allenyliodonanes and Their Reductive Iodonio-Claisen Rearrangement. *Journal of the American Chemical Society*, **113**, 1319-1323. <https://doi.org/10.1021/ja00004a037>
- [30] Jia, Z., Gálvez, E., Sebastián, R.M., Pleixats, R., Álvarez-Larena, Á., Martín, E., et al. (2014) An Alternative to the Classical α -Arylation: The Transfer of an Intact 2-Iodoaryl from $\text{Ar}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$. *Angewandte Chemie International Edition*, **53**, 11298-11301. <https://doi.org/10.1002/anie.201405982>
- [31] Izquierdo, S., Bouvet, S., Wu, Y., Molina, S. and Shafir, A. (2018) The Coming of Age in Iodane-Guided *ortho*-C-H Propargylation: From Insight to Synthetic Potential. *Chemistry—A European Journal*, **24**, 15517-15521. <https://doi.org/10.1002/chem.201804058>
- [32] Khatri, H.R. and Zhu, J. (2012) Synthesis of Complex *ortho*-Allyliodoarenes by Employing the Reductive Iodonio-claisen Rearrangement. *Chemistry—A European Journal*, **18**, 12232-12236. <https://doi.org/10.1002/chem.201202049>
- [33] Wu, Y., Arenas, I., Broomfield, L.M., Martín, E. and Shafir, A. (2015) Hypervalent Activation as a Key Step for Dehydrogenative *ortho* C-C Coupling of Iodoarenes. *Chemistry—A European Journal*, **21**, 18779-18784. <https://doi.org/10.1002/chem.201503987>
- [34] Gilbert, A. and Taylor, G. (1978) Intramolecular Photocycloaddition of Phenethyl Vinyl Ether. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, No. 3, 129-130.
- [35] Hori, M., Guo, J., Yanagi, T., Nogi, K., Sasamori, T. and Yorimitsu, H. (2018) Sigmatropic Rearrangements of Hypervalent-Iodine-Tethered Intermediates for the Synthesis of Biaryls. *Angewandte Chemie International Edition*, **57**, 4663-4667. <https://doi.org/10.1002/anie.201801132>
- [36] Izzo, P.T. and Dawson, C.R. (1949) Cashew Nut Shell Liquid. VI. the Olefinic Nature of Anacardic Acid. *The Journal of Organic Chemistry*, **14**, 1039-1047. <https://doi.org/10.1021/jo01158a012>
- [37] Huang, X., Zhang, Y., Zhang, C., Zhang, L., Xu, Y., Kong, L., et al. (2019) The *ortho*-Difluoroalkylation of Aryliodonanes with Enol Silyl Ethers: Rearrangement Enabled by a Fluorine Effect. *Angewandte Chemie International Edition*, **58**, 5956-5961. <https://doi.org/10.1002/anie.201900745>
- [38] Wu, Y., Bouvet, S., Izquierdo, S. and Shafir, A. (2018) Synthesis of Polysubstituted Iodoarenes Enabled by Iterative Iodine-Directed *para* and *ortho* C-H Functionalization. *Angewandte Chemie International Edition*, **58**, 2617-2621. <https://doi.org/10.1002/anie.201809657>
- [39] Metrangolo, P., Neukirch, H., Pilati, T. and Resnati, G. (2005) Halogen Bonding Based Recognition Processes: A World Parallel to Hydrogen Bonding. *Accounts of Chemical Research*, **38**, 386-395. <https://doi.org/10.1021/ar0400995>
- [40] Snieckus, V. (1990) Directed Ortho Metalation. Tertiary Amide and O-Carbamate Directors in Synthetic Strategies for Polysubstituted Aromatics. *Chemical Reviews*, **90**, 879-933. <https://doi.org/10.1021/cr00104a001>
- [41] Shen, W., Zou, X., Li, M., Cheng, Y. and You, S. (2025) Enantioselective Dearomative $[2\pi + 2\sigma]$ Photocycloaddition of Naphthalene Derivatives with Bicyclo[1.1.0]butanes Enabled by Gd(III) Catalysis. *Journal of the American Chemical Society*, **147**, 11667-11674. <https://doi.org/10.1021/jacs.5c01506>
- [42] Cheng, Y., Feng, Z., Zhang, X. and You, S. (2022) Visible-Light Induced Dearomatization Reactions. *Chemical Society*

-
- Reviews*, **51**, 2145-2170. <https://doi.org/10.1039/c9cs00311h>
- [43] Xia, Z., Xu-Xu, Q., Zheng, C. and You, S. (2020) Chiral Phosphoric Acid-Catalyzed Asymmetric Dearomatization Reactions. *Chemical Society Reviews*, **49**, 286-300. <https://doi.org/10.1039/c8cs00436f>
- [44] Zheng, C. and You, S. (2019) Catalytic Asymmetric Dearomatization (CADA) Reaction-Enabled Total Synthesis of Indole-Based Natural Products. *Natural Product Reports*, **36**, 1589-1605. <https://doi.org/10.1039/c8np00098k>
- [45] You, Y., Yu, S., Li, Q., Zhang, Y., Wang, Z., Zhao, J., *et al.* (2025) Progress in the Asymmetric Dearomatization Reactions of Arenols. *ACS Catalysis*, **15**, 9503-9543. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5c01533>