吲哚与亚胺的 Friedel-Crafts 反应的研究进展

陈永诚 解正峰*

(新疆大学石油天然气精细化工教育部重点实验室 乌鲁木齐 830046)

摘要 由于吲哚类化合物具有许多生物特性等优点, 在众多天然产物和相应的具有生物活性的化合物中起重要的骨架构筑作用, 其合成方法的研究格外引人注目. 近年来, 关于吲哚与亚胺在催化剂作用下发生 Friedel-Crafts 反应来制备 3-取代吲哚甲胺衍生物的报道剧增. 对近年来吲哚与亚胺 Friedel-Crafts 反应的研究情况进行了综述.

关键词 Friedel-Crafts 反应; 3-取代吲哚甲胺衍生物; 亚胺; 吲哚

Research Progress in Friedel-Crafts Reaction of Indoles and Imines

Chen, Yongcheng Xie, Zhengfeng*

(Key Laboratory of Oil & Gas Fine Chemicals (Ministry of Education), Xinjiang University, Urumqi 830046)

Abstract Indole derivatives have a variety of merits, which have received much attention as building blocks for the synthesis of many natural products and other biologically active compounds. Recently, there are a lot of reports on the synthesis of 3-indolylmethylamine derivatives via the Friedel-Crafts reaction of indoles and imines. The research progress in these catalytic Friedel-Crafts reactions of indoles and imines is reviewed.

Keywords Friedel-Crafts reaction; 3-indolylmethylamine derivative; imine; indole

在 1877 年, Charles Friedel (1832~1899) 和 James Mason Crafts (1839~1917) 共同发现了 Friedel-Crafts 反应^[1], Friedel-Crafts 反应是将芳香化合物和芳香杂环化合物中的氢原子被烃基所取代的反应^[2], 这些烃基化试剂包括具有活性的烯烃、卤代烃、羰基化合物和亚胺等. Friedel-Crafts 反应(简称傅-克反应或 F-C 反应)是有机化学中形成碳碳键的有效方法之一^[3~5], 也是合成具有生物活性的芳香杂环衍生物的有效方法之一^[6,7], 一般分为 Friedel-Crafts 烷基化反应和 Friedel-Crafts 酰基化反应^[8~10], 催化该反应的催化剂包括 Lewis 酸如 AlCl_3 , FeCl_3 , BF_3 , ZnCl_2 和 TiCl_4 ; Brønsted 酸如 HF , H_2SO_4 和 H_3PO_4 ; 酸性氧化物如 SiO_2 和 Al_2O_3 等. 包括苯、呋喃、吡咯和吲哚等在内的各种芳香化合物与不同的亲电试剂被成功地应用在许多 Friedel-Crafts 反应中. 然而, 在这一领域中大部分化学工作者更加关注吲哚和吡咯的研究^[6,11~14].

在自然界中, 特别是在生物体内, 有许多贯穿整个生命过程的活性物质, 其中一大类是芳香杂环化合物,

在这类化合物中, 又以含吲哚环的化合物最为重要^[15,16]. 大量文献报道, 吲哚及其衍生物具有许多生物特性^[17~20], 如抗菌、解毒、抗氧化、杀虫等, 几种具有生物特性的吲哚衍生物结构式如 Scheme 1.

由于各种吲哚生物碱的骨架和官能团的多样性, 以及它们具有高度的生物活性和独特的药理活性, 3-取代吲哚衍生物的合成在研究领域一直是个热点^[16,21~24]. 它们是合成许多生物活性化合物和天然产物的重要结构单元, 因此发展新型的、高效的、高选择性的合成 3-取代吲哚衍生物的方法具有重要的意义.

近几年, 3-取代吲哚甲胺衍生物的合成在科学界引起了广泛地关注, 包括不对称催化在内的许多合成 3-取代吲哚甲胺衍生物的方法进行了报道^[25]. 吲哚与亚胺的不对称 F-C 反应是合成手性的 3-吲哚甲胺衍生物的一种新方法. 这种方法对吲哚生物碱及其同系物的全合成打开了一个新的窗口^[26].

本文将近年来吲哚与亚胺 F-C 反应的研究成果按照合成过程中所用催化剂的类型进行了叙述.

* E-mail: xiezhf72@yahoo.com.cn

Received March 20, 2011; revised September 17, 2011; accepted November 1, 2011.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 20962018, 20862015, 20562011).

国家自然科学基金(Nos. 20962018, 20862015, 20562011)资助项目.

Scheme 1

1 吲哚与亚胺的 Friedel-Crafts 反应

催化剂催化下吲哚与亚胺的 F-C 反应是合成 3-取代吲哚衍生物的一种具有实用性的方法。根据催化剂的种类, 将其主要分为金属配合物催化剂、金属盐催化剂、有机小分子催化剂和其他催化剂。我们主要从这几方面对吲哚与亚胺的 F-C 反应进行了综述。

1.1 金属配合物催化的 Friedel-Crafts 反应

1.1.1 Cu(I)为中心的配合物催化剂

1999 年, 丹麦科学家 Johannsen^[27]首次用手性的 $\text{CuPF}_6\text{-Tol-BINAP}$ 络合物 **1** 催化吲哚与亚胺酯发生 F-C 反应, 得到了具有光学活性的 3-取代吲哚- α -氨基酸衍生物 (Eq. 1)。研究发现用 THF 作溶剂时, 反应在很短的时间内完成, 生成了产率很高的 3-取代吲哚化合物, 其 *ee* 值能达到 87%。当改用 CH_2Cl_2 进行同样的反应时, 发现反应进行的比较缓慢, 同时生成了大量的副产物, 且 *ee* 值也比较低。但无论在何种溶剂中, 当催化剂的用量减少到 1 mol% 时, 其反应产率和 *ee* 值几乎不受影响。温度对 *ee* 值有很大的影响, 温度为 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 时有 91% 的 *ee* 值, 降到 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 时, *ee* 值可达到 96%。吲哚环上连有给电子的基团时, 反应进行的很顺利, 可得到很高的产率和 *ee* 值; 而连有吸电子的取代基时, 其产率有所下降, 但其 *ee* 值几乎不受影响。这是合成光学纯芳香杂环氨基酸的一种新方法, 也是合成一系列 3-取代吲哚- α -氨基酸的一种简单方法。

在 2000 年, Jorgensen 等^[28]用 $\text{CuClO}_4\text{-(R)-Tol-BINAP}$ (**2**) 催化亚胺和富电子的芳香化合物发生 F-C 反应 (Eq. 2), 反应得到了较好的产率, *ee* 值可达到 98%。此方法可容易地得到在化学领域中具有各种潜能和应用性的氨基官能团。

2002 年, Jorgensen 等^[29]又报道了用手性的 BINAP- Cu(I) (**3**) 催化合成了 *ee* 值较高的具有光学活性的 α -氨基酸 (Eq. 3)。具有光学活性的芳香或芳香杂环 α -氨基酸通常合成相对比较困难, 而此方法用一锅催化法合成了各种具有光学活性的芳香或芳香杂环 α -氨基酸, 用简单的起始原料和廉价易得的催化剂很容易地合成重要的手性构筑块, 但是此类亚胺酯的稳定性不太好。

$\text{Pg} = \text{CO}_2\text{Me, Boc, Ts}$; $\text{R} = \text{Me, Et, } i\text{-Pr, Bn}$

1.1.2 Cu(II)为中心的配合物催化剂

2001 年, Jorgensen 研究组^[30]报道了用手性的双噁

唑啉和三氟甲磺酸铜的配合物 **4** 催化吲哚与三氟丙酮酸酯发生不对称的 F-C 反应, 得到了高立体选择性的最终产物, 所得产物中光学纯度最高可达到 94% (Eq. 4).

2006 年, Jia 等^[31]在 Jorgensen 课题组研究的基础上报道了用 Cu(OTf)₂-Bn-BOX (**5**)催化吲哚与芳香 *N*-磺酰亚胺发生不对称的 F-C 反应, 并得到了 *ee* 值很高的 3-取代吲哚甲胺的衍生物(Eq. 5). 一般而言, 吲哚与亚胺的 F-C 反应将伴随有大量的副产物生成, 而用催化剂 **5** 催化时, 发现只有痕量的双吲哚副产物生成. 此方法对合成具有生物活性的 3-取代吲哚甲胺衍生物提供了一种简单的方法.

在所报道的大部分不对称的 F-C 反应中, 反应机理多为底物与 Lewis 酸催化剂形成了 1,4-或 1,5-螯合物^[30,32-40], 而在此反应中, 反应机理为磺酰亚胺中的 N 原子和 O 原子通过 1,3-键与配合物中心铜原子相连的可能性最大(Eq. 6). 这种新的模板在 Lewis 酸催化不对称的转化中对 *N*-磺酰亚胺的广泛应用具有巨大的潜能^[31].

1.1.3 Pd(II)为中心的配合物催化剂

Liu 等^[25]基于前人研究的基础, 发现 NHCs (*N*-Heterocyclic carbenes)在有机金属化学中是一种非常重要的络合剂和催化剂. 另外, 环状的 Pd 盐是有机金属钯衍生物中最为流行的一种化合物. 虽然环状的 Pd 盐在催化反应中显示出了许多的优越性能, 但它们主要被用在 Heck-Type 反应和 Suzuki-Miyaura 偶联反应中, 而

NHC-Pd(II)络合物对 F-C 反应的催化研究几乎没有报道过, NHC-Pd(II)的络合物在有机化学中作为一种手性的、高效的催化剂仍然是一个挑战性的话题. 令人高兴的是, 2008 年此课题组用 NHC-Pd(II)螯合物 **6** 代替路易斯酸催化吲哚与 *N*-磺酰亚胺发生 F-C 反应^[41] (Eq. 7). 研究得到最佳的反应条件为室温下, NHC-Pd(II)的络合物作催化剂, 4 Å 分子筛和 4-硝基苯甲酸作为辅助催化剂, CH₂Cl₂ 为反应溶剂. 此类催化剂对于催化吲哚与磺酰亚胺的 F-C 反应是一个很有效的、比较新颖的催化剂.

1.2 金属盐催化的 Friedel-Crafts 反应

2006 年, Jorge 等^[42]报道了用 Cu(OTf)_x (*x*=1 或 2) 催化 *N*-甲基吲哚与 *N*-磺酰亚胺发生 AFC (Aza-Friedel-Crafts)反应(Eq. 8). 通过表 1 可以得出三个重要的结论: (a)就 **7a** 来说, 用 CuOTf 作催化剂, 反应需要 72 h 才能完成(表 1, Entry 1), 而用 Cu(OTf)₂ 催化反应可在 5 min 内完成(表 1, Entry 2). (b)用 CuOTf 或 Cu(OTf)₂ 催化亚胺 **7a**~**7d** 与 *N*-甲基吲哚可得到不同的结果, CuOTf 作催化剂仅发生单一的 F-C 反应, 选择性地得到了适量的 3-取代吲哚甲胺的衍生物 **8a**~**8d**, 没有副产物生成, 而用 Cu(OTf)₂ 来催化, 在非常短的时间(≤5 min)内, 可选择性地得到产率较高的双吲哚化合物 **9** (72%~85%). (c) 2-吡啶磺酰亚胺(**7e**)不同于上述其它的磺酰亚胺, 不论用 CuOTf 或 Cu(OTf)₂ 催化反应, 均没有检测到双吲哚化合物 **9** 的生成, 只得到了产率较高的 3-取代吲哚甲胺的衍生物 **8e** (表 1, Entries 9~10), 虽然其产率一样但反应时间缩短了几十倍. 因此, 用 Cu(OTf)₂ 催化 2-吡啶磺

酰亚胺(**7e**)与吲哚发生 F-C 反应制备 3-取代吲哚甲胺的衍生物是一种极好的方法. 并研究发现用不同取代的 2-吡啶磺酰亚胺其产率也不同, 此方法也适用于脂肪族的 2-吡啶磺酰亚胺.

表 1 Cu(OTf)_x (x=1 或 2)催化的磺酰亚胺 **7a~7e** 与 *N*-甲基吲哚的 AFC 反应

Table 1 Cu(I)- and Cu(II)-catalyzed AFC reaction of sulfonyl imines **7a~7e** with *N*-methylindole

Entry	Imine 7	R	Copper Salt	Time	Yield/%	
					8	9
1	7a	Tol	CuOTf	72 h	41	—
2	7a	Tol	Cu(OTf) ₂	≤5 min	—	72
3	7b	<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	CuOTf	69 h	47	—
4	7b	<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	Cu(OTf) ₂	≤5 min	—	85
5	7c	2-Thienyl	CuOTf	65 h	50	—
6	7c	2-Thienyl	Cu(OTf) ₂	≤5 min	—	80
7	7d	N(CH ₃) ₂	CuOTf	70 h	45	—
8	7d	N(CH ₃) ₂	Cu(OTf) ₂	≤5 min	—	82
9	7e	2-Pyridyl	CuOTf	22 h	72	—
10	7e	2-Pyridyl	Cu(OTf) ₂	≤5 min	72	—

在 2010 年, Li 等^[43]用 InCl₃ 催化吲哚与亚胺发生 F-C 反应(Eq. 9), 反应以较高的产率和立体选择性得到了 β-半乳糖胺衍生物.

Piv = Pivaloylated; X = C, N; R = *p*-NO₂, *o*-NO₂, *p*-CN, *p*-CF₃, *p*-F, H; R¹ = H, 2-Me, 1-Boc, 3-Me, 5-MeO, 6-Cl

1.3 有机小分子催化的 Friedel-Crafts 反应

目前, 在有机小分子催化的吲哚与亚胺的 F-C 反应

中, 催化剂主要有 Brønsted 酸和酒石酸衍生物两种类型, 其中 Brønsted 酸催化剂包括具有光学活性的硫脲衍生物、BINOL (1,1'-二萘-2,2'-二醇)的磷酸衍生物^[44]和 TFA(三氟乙酸)催化剂.

1.3.1 Brønsted 酸催化的 Friedel-Crafts 反应

1.3.1.1 硫脲衍生物催化剂

2006 年, Wang 等^[26]用手性的有机催化剂 **10~13** 催化吲哚与亚胺发生不对称的 F-C 反应, 合成了手性的 3-吲哚甲胺衍生物(Eq. 10). 其中催化剂 **11**, **13** 对各种类型的吲哚与芳香族亚胺或脂肪族亚胺的 F-C 反应都有恒定的 *ee* 值和较好的产率, 但是反应所需的时间比较长.

R² = Ts, Bs; R¹ = Ph, 4-ClC₆H₄, 3-MeOC₆H₄, 2-BrC₆H₄, 4-CF₃C₆H₄, 4-MeC₆H₄;
R = H, 6-Cl, 6-Br, 6-Me, 5-Me, 4-MeO

2008 年, Qiu 等^[45]用二噁唑啉铜络合物 **5** 催化吲哚和亚胺发生 F-C 反应(Eq. 11), 得到的产率比较低但有较高的 *ee* 值. 之后, 他们用硫脲衍生物金鸡纳生物碱 **14**, **15** 来代替双噁唑啉铜络合物 **5**, 在产率和 *ee* 值方面有了很大的改进. 得到了 80% 的产率和 95% 的 *ee* 值. 还研究发现在 50 °C 时用生物碱 **14** 催化亚胺和吲哚得到磺胺类化合物, 虽然产率较低, 但是 *ee* 值进一步得到了提高. 当吲哚的用量减小时, 虽然产率有明显的降低, *ee* 值却没有降低. 将反应时间从 4 d 延长到 7 d, 在 0 °C 下乙酸乙酯中用硫脲生物碱 **14** 催化反应时, 得到了 55% 的产率和高达 99% 的 *ee* 值.

1.3.1.2 BINOL 的磷酸衍生物催化剂

2006 年, Shirakawa 等^[46]把醛、伯胺与吲哚三组分直接混合, 在水相中发生反应(Scheme 2), 结果发现生成的 3-取代吲哚甲胺的衍生物 **16** 因具有活泼的 C—N 键而继续与吲哚发生反应生成 3,3'-双吲哚甲胺副产物 **17**, 此外, 醛也可直接与吲哚发生反应生成 3,3'-双吲哚甲胺副产物 **17**. 针对这一问题, 该课题组基于在这之前已发现羧酸在水相中作为催化剂可形成 C—C 单键. 于是他们在水相中用羧酸催化醛、伯胺和吲哚三组分发生类似于吲哚与亚胺的 F-C 反应, 发现羧酸对反应有很大的影响并且其催化性能与羧酸碳链的长短有关, 最终确定癸酸的催化性能最佳, 有很高的产率. 这种方法是合成 3-取代吲哚甲胺衍生物的一种新颖的、高效的、实用

Scheme 2

性较强的方法.

同年, Kang 等^[47]报道了用手性磷酸衍生物 **S-18** 催化吲哚与 Ts-亚胺(对甲苯磺酰亚胺)发生不对称的 F-C 反应, 很容易地得到 3-吲哚甲胺的衍生物(Eq. 12), *ee* 值最高可达 99%. 此催化剂在催化吲哚与 Ts-亚胺发生反应时表现出很高的催化活性, 尤其是催化剂 **18e** 和 **18f**, 能分别达到 92% 和 93% 的 *ee* 值. 还发现低温虽然导致反应速率的降低但是却提高了 *ee* 值. 此反应运用了一种无金属的高效催化剂, 在温和的反应条件下得到了很高的产率和极高的 *ee* 值, 是一种合成 3-吲哚甲胺衍生物的高效催化剂.

Terada 等^[48]首次用手性的 Brønsted 酸催化具有活性的富电子烯烃进行高选择性的 F-C 反应. 2006 年此工作组选择了用 BINOL 的单磷酸衍生物 **19** 催化吲哚与烯胺得到了 F-C 产物(Eq. 13). 研究发现溶剂极性的大小对反应产率和 *ee* 值有一定的影响, 在极性较小的芳香溶剂苯中, 得到了较低的产率, 但其 *ee* 值较高, 而在极性较大的芳香溶剂三氟甲基苯中有较好的产率和 *ee* 值. 具有与三氟甲基苯极性相似的卤化溶剂中, 得到的结果也近似相同. 然而, 在极性很大的溶剂或亲核性溶剂中, 如 DMF, DMSO 中, 产率及 *ee* 值有很明显的减小. 最后确定硝基甲烷或乙腈对此类反应是一种良好的溶剂,

其产率和 *ee* 值均可达 90%以上. 还对不同结构的底物进行了研究, 确定吲哚与各种取代的烯胺反应都能得到很好的产率和 *ee* 值. 这种方法为药物合成及生物学领域的研究提供了一种简单、实用的方法.

2007 年, Terada 等^[49]用 BINOL 的单磷酸衍生物 **R-20** (Eq. 14)催化吲哚与 Boc-亚胺(叔丁氧基酰亚胺)发生 F-C 反应, 得到了 *ee* 值很高的产物, 这种方法是一种合成 3-芳基取代吲哚甲胺的有效方法之一, 也是对合成 3-脂肪族取代吲哚甲胺的一种补充方法. 此外, 这种方法不需要反应物的过量, 从而避免了副产物双吲哚的生成.

2008 年, Zhang 等^[50]用手性的磷酸衍生物 **21** 进行三组分一锅法反应(Eq. 15), 研究发现催化剂 **21h** 的催化效果最好, 产率可高达 99%. 此外, 还对其反应机理进行了推测(Scheme 3), 反应先通过缩醛与胺生成亚胺中间体, 然后进一步得到化合物 **22**.

2009 年, Nakamura 等^[51]用 BINOL 的磷酸衍生物 **23** 催化磺酰亚胺与吲哚进行 F-C 反应(Eq. 16), 得到了高产率和高 *ee* 值的 3-取代衍生物.

同年, 游书力课题组^[52]用 BINOL 的磷酸衍生物 **24** 催化吲哚、乙醛酸乙酯和取代苯胺进行三组分反应(Eq. 17), 反应先通过乙醛酸乙酯与取代苯胺生成亚胺中间体进而与吲哚发生 F-C 反应, 最终得到了目标产物.

2010 年, 杨彩梅等^[53]用手性的磷酸衍生物 **25** 催化吲哚及其衍生物与乙醛酸乙酯亚胺发生不对称的 F-C 烷基化反应(Eq. 18), 合成了一系列吲哚取代的甘氨酸衍生物 **26**.

同年, Xu 等^[54]用 (*S*)-SPINOL (1,1'-Spirobiindane-7,7'-diol)的磷酸衍生物 **27** 催化吲哚与亚胺发生 F-C 反应得到了 3-取代吲哚衍生物(Eq. 19), 产率和 *ee* 值分别可高达 97%和 99%.

随后, 游书力课题组^[55]用 BINOL 的磷酸衍生物 **28** 催化吲哚与 Ts-亚胺生成单取代吲哚中间产物 **29**, 继而生成三芳基甲烷化合物 **30** (Scheme 4).

2011 年, Husmann 等^[56]用 BINOL 的磷酸衍生物 **31**

Scheme 3

(18)

(19)

催化吲哚与亚胺进行 F-C 反应(Eq. 20), 研究发现催化剂 **31f** 的催化效果最好, 产率高达 99%.

同年, Rueping 等^[57]用 BINOL 的磷酸衍生物 **32** 催化吲哚与芳香环亚胺发生 F-C 反应(Eq. 21), 经研究发现催化剂 **32i** 对反应的催化性能较好, -60 °C 下反应 *ee* 值可达到 77%, 为了追求更高的 *ee* 值, 选用不同的溶剂, 最终确定在 -70 °C 下, 溶剂为 *V*(CH₂Cl₂)/*V*(C₆H₅CH₃)=3/1(体积比)时 *ee* 值高达 91%. 此方法是合成具有吲哚及 3-吲哚酮结构化合物的一种较好的方法.

1.3.1.3 TFA 催化剂

2003 年, Lei 等^[58]用 TFA 催化吲哚与环乙醛亚胺发生 F-C 反应(Eq. 22), 合成了 3-吲哚氨基乙酸衍生物 **33**. 此反应用环乙醛亚胺作底物避免了非环乙醛酸

亚胺在反应中 *E/Z* 异构体的存在.

1.3.2 酒石酸衍生物催化剂

2010 年, Terada 课题组^[59]用酒石酸衍生物的水合物 **34** 催化吲哚与 α -亚胺酯发生 F-C 反应(Eq. 23). 水合物中水的含量对反应 *ee* 值有明显的影响, 随着水量的增加 *ee* 值从 7% 可提高到 73%. 此方法用廉价易得的催化剂合成了 α -氨基酸 **35**.

Scheme 4

1.4 其他催化剂催化的 Friedel-Crafts 反应

2010 年, Qian 等^[60]用催化剂 **36** 催化磺酰亚胺与吡啶进行 F-C 反应(Eq. 24), 结果发现催化剂 **36a** 的催化性

能最好, 其产率和 *ee* 值都高达 96%.

R = 4-Cl, 2-Cl, 4-Br, 2-Br, 4-F, 4-H, 4-Me, 4-MeO, 4-isopropyl;
R¹ = 4-Me, 4-Cl, 2-Me; R² = H, 5-Me, 5-OMe

同年, Yadav 等^[61]用 BDMS (Bromodimethylsulfonium bromide) 催化剂 **37** 催化吲哚、醛和胺进行多组分反应(Eq. 25). 起初, 用 BDMS 催化吲哚、苯甲醛和苯胺没有得到目标化合物, 当换用 *N*-取代的苯胺时有目标化合物生成, 而且发现溶剂 EtOH 中催化效率最好, 产率可达 96%. 还对其反应机理进行了研究推测(Scheme 5), 在 BDMS 催化下, *N*-取代的苯胺与苯甲醛反应生成了亚胺离子中间体, 然后富电子的吲哚进攻亚胺离子中间体, 最后得到了目标化合物 **38**.

2 展望

近年来, 吲哚及其衍生物, 特别是 3-取代吲哚甲胺

Scheme 5

衍生物的合成研究进展迅速, 其合成方法正不断得到改进和创新, 但是对于工业生产仍然存在很多问题和困难. 因此, 在制备或生产 3-取代吲哚甲胺衍生物时, 应该从各个方面加以综合考虑, 选择合适的方法. 手性催化剂参与的吲哚与亚胺的不对称 Friedel-Crafts 烷基化反应仍是一个具有挑战性的研究课题.

新试剂的运用和新型高效催化体系的发现, 实现了一系列亚胺的高选择性催化的 Friedel-Crafts 反应, 为合成手性 3-取代吲哚甲胺衍生物这一类重要的、具有潜在生物活性和临床药用价值的化合物带来了曙光. 我们相信随着科学工作者的不断努力和研究工作的逐渐深入, 性能更高、环境更友好的催化吲哚与亚胺的不对称 Friedel-Crafts 反应的催化剂将会不断被发现.

References

- [1] Poulsen, T. B.; Jorgensen, K. A. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2903.
- [2] Bigi, F.; Casiraghi, G.; Casnati, G.; Sartori, G.; Fava, G. G.; Belicchi, M. F. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5018.
- [3] Herrera, R. P.; Sgarzani, V.; Bernardi, L.; Ricci, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 6576.
- [4] Zheng, C.; Sheng, Y. F.; Li, Y. X.; You, S. L. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 2875.
- [5] Olah, G. A.; Khrisnamurti, R.; Prakash, G. K. S. In *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 3, Pergamon, New York, **1991**, pp. 293~339.
- [6] Sheng, Y. F.; Gu, Q.; Zhang, A. J.; You, S. L. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 6899.
- [7] Itoh, J.; Fuchibe, K.; Akiyama, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 4016.
- [8] Bandini, M.; Melloni, A.; Umani-Ronchi, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 550.
- [9] Bolm, C.; Hildebrand, J. P.; Muniz, K.; Hermanns, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 3284.
- [10] Smith, M. B. *Organic Synthesis*, McGraw-Hill, New York, **1994**, p. 1313.
- [11] Liu, T. Y.; Cui, H. L.; Chai, Q.; Long, J.; Li, B. J.; Wu, Y.; Ding, L. S.; Chen, Y. C. *Chem. Commun.* **2007**, *43*, 2228.
- [12] Johnson, J. A.; Ning, L.; Sames, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*,

- 6900.
- [13] Paras, N. A.; MacMillan, D. W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4370.
- [14] Austin, J. F.; MacMillan, D. W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1172.
- [15] Marugan, J. J.; Manthey, C.; Anaclerio, B.; Latrance, L.; Lu, T.; Markotan, T.; Leonard, K. A.; Crysler, C.; Eisennagel, S.; Dasgupta, M.; Tomczuk, B. *J. Med. Chem.* **2005**, *48*, 926.
- [16] Ramesh, C.; Kavala, V.; Kuo, C. W.; Rama, R. B.; Yao, C. F. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, *2010*, 3796.
- [17] Zhang, H. C.; Ye, H.; Moretto, A. F.; Brumfield, K. K.; Maryanoff, B. E. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 89.
- [18] Faul, M. M.; Winneroski, L. L.; Krumrich, C. A. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6053.
- [19] Bennasar, M. L.; Vidal, B.; Bosch, J. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 3597.
- [20] Paulvannan, K.; Hale, R.; Mesis, R.; Chen, T. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 203.
- [21] Furstner, A.; Radkowski, K.; Peters, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 2777.
- [22] Baran, P. S.; Richter, J. M.; Lin, D. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 609.
- [23] Zhan, Z. P.; Yang, R. F.; Lang, K. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 3859.
- [24] Auria, M. *Tetrahedron* **1991**, *47*, 9225.
- [25] Liu, Z.; Shi, M. *Tetrahedron: Asymmetry* **2009**, *20*, 119.
- [26] Wang, Y. Q.; Song, J.; Hong, R.; Li, H. M.; Deng, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8156.
- [27] Johannsen, M. *Chem. Commun.* **1999**, *35*, 2233.
- [28] Saaby, S.; Fang, X. M.; Gathergood, N.; Jorgensen, K. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 4114.
- [29] Saaby, S.; Bayon, P.; Aburel, P. S.; Jorgensen, K. A. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 4352.
- [30] Zhuang, W.; Gathergood, N.; Hazell, R. G.; Jorgensen, K. A. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 1009.
- [31] Jia, Y. X.; Xie, J. H.; Duan, H. F.; Wang, L. X.; Zhou, Q. L. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1621.
- [32] Ishii, A.; Soloshonok, V. A.; Mikami, K. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1597.
- [33] Gathergood, N.; Zhuang, W.; Jorgensen, K. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12517.
- [34] Lyle, M. P. A.; Draper, N. D.; Wilson, P. D. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 901.
- [35] Jensen, K. B.; Thorhauge, J.; Hazell, R. G.; Jorgensen, K. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 160.
- [36] Zhou, J.; Tang, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9030.
- [37] Evans, D. A.; Scheidt, K. A.; Frandrick, K. R.; Lam, H. W.; Wu, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10780.
- [38] Palomo, C.; Oiarbide, M.; Kardak, B. G.; Garcia, J. M.; Linden, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4154.
- [39] Evans, D. A.; Frandrick, K. R.; Song, H. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8942.
- [40] Jia, Y. X.; Yang, Y.; Zhu, S. F.; Zhou, Q. L. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 75.
- [41] Liu, Z.; Zhang, T.; Shi, M. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *27*, 2669.
- [42] Jorge, E.; Ramon, G. A.; Juan, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 629.
- [43] Li, B. Y.; Li, Z. J.; Meng, X. B. *Carbohydr. Res.* **2010**, *345*, 1708.
- [44] Poulsen, T. B.; Jorgensen, K. A. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2903.
- [45] Qiu, X. L.; Zhu, J. W.; Wu, G. K.; Lee, W. H.; Chamberlin, A. R. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 2018.
- [46] Shirakawa, S.; Kobayashi, S. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4939.
- [47] Kang, Q.; Zhao, Z. A.; You, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1484.
- [48] Terada, M.; Sorimachi, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 292.
- [49] Terada, M.; Yokoyama, S.; Sorimachi, K.; Uraguchi, D. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 1863.
- [50] Zhang, G. W.; Wang, L.; Nie, J.; Ma, J. A. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 1457.
- [51] Nakamura, S.; Sakurai, Y.; Nakashima, H.; Shibata, N.; Toru, T. *Synlett* **2009**, 1639.
- [52] Kang, Q.; Zhao, Z. A.; You, S. L. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 1603.
- [53] Yang, C. M.; Ni, C. Y.; Liu, Q. Z. *Chin. J. Synth. Chem.* **2010**, *18*, 184 (in Chinese).
(杨彩梅, 倪承燕, 刘全忠, 合成化学, **2010**, *18*, 184.)
- [54] Xu, F. X.; Huang, D.; Han, C.; Shen, W.; Lin, X. F.; Wang, Y. G. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 8677.
- [55] Sun, F. L.; Zheng, X. J.; Gu, Q.; He, Q. L.; You, S. L. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, *2010*, 47.
- [56] Husmann, R.; Sugiono, E.; Mersmann, S.; Raabe, G.; Rueping, M.; Bolm, C. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1044.
- [57] Rueping, M.; Raja, S.; Nunez, A. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 563.
- [58] Lei, F.; Chen, Y. J.; Sui, Y.; Liu, L.; Wang, D. *Synlett* **2003**, 1160.
- [59] Ube, H.; Fukuchi, S.; Terada, M. *Tetrahedron: Asymmetry* **2010**, *21*, 1203.
- [60] Qian, Y.; Ma, G. Y.; Lv, A. F.; Zhu, H. L.; Zhao, J.; Rawal, V. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3004.
- [61] Yadav, D. K.; Patel, R.; Sivastava, V. P.; Watal, G.; Yadav, L. D. S. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 5701.

(Cheng, F.)