

Fe(III)催化的烯丙醇的 Friedel-Crafts 环化反应合成多取代茚

张继坦 张金花 方 旷 束官莹 谢美华*

(安徽师范大学化学与材料科学学院 芜湖 241000)

摘要 在 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 催化下, 多取代的烯丙醇可以顺利进行分子内 Friedel-Crafts 环化反应, 以中等到优良的产率得到一系列多取代茚化合物, 该反应操作简单、反应条件温和. 产物结构经 IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, HR MS 及 X 射线单晶衍射分析确证.

关键词 烯丙醇; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; Friedel-Crafts 环化反应; 茚

Synthesis of Multisubstituted Indenes by Fe(III)-Catalyzed Friedel-Crafts Cyclization of Allylic Alcohols

Zhang, Jitan Zhang, Jinhua Fang, Kuang Shu, Guanying Xie, Meihua*

(College of Chemistry and Materials Science, Anhui Normal University, Wuhu 241000)

Abstract $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -catalyzed intramolecular Friedel-Crafts cyclization of multisubstituted allylic alcohols proceeded smoothly and a series of multisubstituted indenenes were synthesized in moderate to high yields. The reaction has the advantages of simple manipulation and mild reaction conditions. The products were characterized by IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, HR MS and X-ray diffraction analysis.

Keywords allylic alcohol; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; Friedel-Crafts cyclization; indene

铁催化剂由于其价廉、易得、环境友好等特点而受到化学家们的青睐^[1]. 近年来, 铁催化剂在碳碳键和碳杂原子键的形成反应^[2]、迈克尔加成^[3]、氧化^[4]等反应中得到广泛应用. 茚是一类重要的碳环化合物, 可用于合成药物和功能材料^[5], 茚也是烯烃聚合反应中茂金属催化剂的重要配体^[6]. 因此, 茚衍生物的合成, 特别是多取代茚衍生物的合成, 引起了化学家们的广泛兴趣, 文献中有较多的合成茚衍生物的报道, 如酸催化的苯基取代的烯丙醇的环化脱水反应^[7], 茚酮的还原-脱水反应^[8], 取代环丙烯的扩环反应^[9]以及过渡金属催化的炔烃的成环反应^[10]等. 然而, 通过路易斯酸催化的 Friedel-Crafts 环化反应合成茚的报道还较少^[11]. 我们曾报道了格氏试剂与炔基砜的碳镁化反应及其进一步与醛的反应, 合成了一系列磺酰基取代的烯丙醇^[12]. 为了探索这些化合物在有机合成中的应用, 我们研究了磺酰基取代的烯丙醇在 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 催化下的分子内 Friedel-Crafts 环化反应, 简便高效地合成了 2-磺酰基取

代的茚.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

化合物的熔点用 XT4A 型显微熔点测定仪测定, 温度计未经校正; 红外光谱在 Perkin-Elmer 983(G)型红外光谱仪上测定(KBr 压片); ^1H NMR (300 MHz)和 ^{13}C NMR (75 MHz)由 Bruker Avance 300 型核磁共振仪测定, CDCl_3 作溶剂, TMS 作内标. HR MS (EI)在 Agilent 6220 质谱仪上测定. 原料多取代烯丙醇根据文献^[12]方法制备.

1.2 化合物 2-磺酰基茚 2 的合成

将 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2.7 mg, 0.01 mmol)加入到烯丙醇 **1** (0.5 mmol)的二氯甲烷溶液中, 室温搅拌至烯丙醇反应完全(TLC 跟踪). 反应结束后向反应混合物中加入饱和氯化铵溶液, 用乙酸乙酯萃取. 合并有机相, 用无水硫酸钠干燥, 过滤, 减压抽干, 粗产品用快速柱层析分离

* E-mail: xiemh@mail.ahnu.edu.cn

Received February 27, 2012; revised April 11, 2012; published online April 24, 2012.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 20772001).

国家自然科学基金(No. 20772001)资助项目.

(正己烷/乙酸乙酯作洗脱剂), 得到 2-磺酰基茛 2.

1,3-二苯基-2-对甲苯磺酰基-1*H*-茛(**2a**): 白色固体. m.p. 85~86 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 7.49~7.47 (m, 3H), 7.41~7.39 (m, 2H), 7.29~7.20 (m, 6H), 7.14~7.12 (m, 1H), 7.07~7.04 (m, 2H), 6.97~6.88 (m, 4H), 5.22 (s, 1H), 2.29 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 153.3, 148.6, 144.7, 143.4, 143.0, 138.7, 137.0, 132.1, 129.2, 129.1, 128.9, 128.7, 128.6, 128.1, 127.6, 127.5, 127.3, 124.3, 123.1, 57.5, 21.5; IR (KBr) ν : 3057, 2920, 1597, 1566, 1489, 1290, 1149 cm^{-1} ; HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}$ 422.1341, found 422.1339.

3-苯基-1-对氯苯基-2-对甲苯磺酰基-1*H*-茛(**2b**): 白色固体. m.p. 118~119 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 7.61~7.46 (m, 3H), 7.45~7.37 (m, 2H), 7.34~7.21 (m, 3H), 7.19~7.08 (m, 4H), 7.06~6.79 (m, 5H), 5.16 (s, 1H), 2.30 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 153.5, 148.0, 144.3, 143.7, 142.9, 138.6, 135.8, 133.1, 131.9, 130.1, 129.4, 129.2, 129.0, 128.8, 128.2, 127.9, 127.6, 124.3, 123.3, 56.8, 21.6; IR (KBr) ν : 3072, 2920, 1600, 1562, 1489, 1311, 1149 cm^{-1} ; HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{ClO}_2\text{S}$ (^{35}Cl) 456.0951, found 456.0948.

3-苯基-1-对硝基苯基-2-对甲苯磺酰基-1*H*-茛(**2c**): 白色固体. m.p. 169~170 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 8.10 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.51~7.49 (m, 3H), 7.48~7.41 (m, 2H), 7.40~7.31 (m, 2H), 7.30~7.23 (m, 2H), 7.21~7.14 (m, 2H), 7.07~7.04 (m, 2H), 6.99~6.92 (m, 2H), 5.31 (s, 1H), 2.31 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 154.2, 147.2, 147.0, 145.4, 144.0, 143.8, 142.9, 138.3, 131.4, 129.6, 129.4, 129.2, 129.0, 128.8, 128.2, 127.6, 127.5, 124.2, 123.9, 123.6, 56.8, 21.5; IR (KBr) ν : 3065, 2916, 1595, 1517, 1489, 1346, 1300, 1144 cm^{-1} ; HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{NO}_4\text{S}$ 467.1191, found 467.1193.

3-苯基-1-对甲氧基苯基-2-对甲苯磺酰基-1*H*-茛(**2d**): 白色固体. m.p. 104~105 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 7.47~7.45 (m, 3H), 7.38 (d, $J=2.1$ Hz, 2H), 7.39~7.18 (m, 5H), 7.11 (d, $J=6.6$ Hz, 1H), 7.00~6.89 (m, 4H), 6.73 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 5.17 (s, 1H), 3.79 (s, 3H), 2.28 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 158.9, 152.9, 148.8, 144.8, 143.4, 142.9, 138.8, 132.2, 129.8, 129.2, 128.9, 128.7, 128.1, 127.7, 127.5, 124.3, 123.1, 114.1, 56.9, 55.3, 21.5; IR (KBr) ν : 3197, 2966, 1612, 1508, 1304, 1149 cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{S}$: C 76.96, H 5.35, S 7.09; found C 76.58, H 5.46, S 6.83.

1-苄基-3-苯基-2-对甲苯磺酰基-1*H*-茛(**2e**): 白色固

体. m.p. 136~137 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 7.49~7.33 (m, 5H), 7.28~7.09 (m, 8H), 7.10~6.95 (m, 5H), 4.41~4.39 (m, 1H), 3.97~3.93 (m, 1H), 3.21~3.14 (m, 1H), 2.32 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 152.6, 146.3, 143.6, 143.2, 143.1, 139.0, 137.8, 131.9, 131.2, 130.2, 129.9, 129.1, 128.7, 128.1, 127.9, 127.5, 127.4, 126.5, 124.2, 123.0, 52.7, 37.3, 21.6; IR (KBr) ν : 3236, 1600, 1462, 1288, 1145 cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{S}$: C 79.78, H 5.54, S 7.34; found C 79.59, H 5.34, S 7.70.

(*E*)-3-苯基-1-苯乙烯基-2-对甲苯磺酰基-1*H*-茛(**2f**): 淡黄色固体. m.p. 108~109 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 7.49~7.37 (m, 8H), 7.32~7.24 (m, 6H), 7.12~7.09 (m, 2H), 7.02~7.00 (m, 2H), 6.86 (d, $J=15.9$ Hz, 1H), 5.67 (dd, $J=9.3$, 15.5 Hz, 1H), 4.81 (d, $J=9.3$ Hz, 1H), 2.29 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 152.8, 145.7, 143.8, 143.2, 139.0, 136.8, 134.3, 132.1, 129.2, 129.1, 129.0, 128.9, 128.8, 128.6, 128.1, 127.9, 127.7, 127.3, 126.5, 125.3, 124.6, 123.3, 55.5, 21.6; IR (KBr) ν : 3024, 2965, 1654, 1600, 1462, 1319, 1146 cm^{-1} ; HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{S}$ 448.1497, found 448.1495.

1-丙基-3-苯基-2-对甲苯磺酰基-1*H*-茛(**2g**): 淡黄色固体. m.p. 67~68 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 7.58~7.46 (m, 1H), 7.45~7.31 (m, 6H), 7.31~7.22 (m, 4H), 7.21~6.92 (m, 2H), 4.21 (s, 1H), 2.50~2.19 (m, 5H), 1.37~1.19 (m, 2H), 0.86 (t, $J=7.2$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 152.2, 147.2, 143.6, 143.4, 138.8, 132.3, 129.1, 128.6, 128.5, 128.0, 127.6, 127.2, 123.2, 123.0, 51.7, 32.9, 21.6, 17.3, 14.3; IR (KBr) ν : 3313, 2955, 1627, 1597, 1489, 1339, 1146 cm^{-1} ; HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{S}$ 388.1497, found 388.1499.

3-丁基-1-苯基-2-对甲苯磺酰基-1*H*-茛(**2h**): 白色固体. m.p. 110~111 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 7.51 (d, $J=7.2$ Hz, 2H), 7.37~7.20 (m, 5H), 7.17~6.97 (m, 4H), 6.80 (d, $J=6.9$ Hz, 2H), 4.96 (s, 1H), 3.17~3.08 (m, 2H), 2.31 (s, 3H), 1.78~1.71 (m, 4H), 1.01 (t, $J=6.9$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 155.5, 149.3, 143.4, 142.0, 141.8, 139.1, 137.2, 129.2, 129.0, 128.8, 128.4, 127.4, 127.3, 127.0, 124.4, 121.8, 57.0, 31.7, 26.5, 23.5, 21.5, 14.1; IR (KBr) ν : 3056, 2951, 1597, 1566, 1466, 1311, 1149 cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{S}$: C 77.58, H 6.51, S 7.97; found C 77.57, H 6.31, S 8.01.

3-丁基-1-对氯苯基-2-对甲苯磺酰基-1*H*-茛(**2i**): 白色固体. m.p. 117~118 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 7.53 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 7.39~7.24 (m, 4H), 7.10~

6.97 (m, 5H), 6.69 (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 4.91 (s, 1H), 3.22~3.09 (m, 2H), 2.34 (s, 3H), 1.75~1.53 (m, 4H), 1.01 (t, $J=7.5$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 155.8, 148.7, 143.6, 141.9, 141.3, 139.0, 135.8, 132.8, 130.1, 129.2, 128.5, 127.6, 127.2, 124.3, 122.0, 56.1, 31.8, 26.4, 23.4, 21.5, 14.1; IR (KBr) ν : 3058, 2958, 1595, 1564, 1491, 1314, 1147 cm^{-1} ; HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{ClO}_2\text{S}$ (^{35}Cl) 436.1264, found 436.1265.

3-丁基-1-对硝基苯基-2-对甲苯磺酰基-1*H*-茛(**2j**): 白色固体. m.p. 142~143 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 7.91 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 7.58 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.44~7.27 (m, 4H), 7.09~6.96 (m, 5H), 5.03 (s, 1H), 3.30~3.22 (m, 1H), 3.16~3.08 (m, 1H), 2.33 (s, 3H), 1.75~1.56 (m, 4H), 1.04 (t, $J=7.0$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 156.8, 147.8, 146.9, 145.5, 144.1, 141.9, 140.6, 138.8, 129.5, 129.3, 128.1, 127.1, 124.3, 123.6, 122.3, 56.1, 31.8, 26.5, 23.4, 21.5, 14.0; IR (KBr) ν : 3062, 2924, 1597, 1568, 1514, 1313, 1145 cm^{-1} ; HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{NO}_4\text{S}$ 447.1504, found 447.1497.

3-丁基-1-对甲氧基苯基-2-对甲苯磺酰基-1*H*-茛(**2k**): 淡黄色固体. m.p. 101~102 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 7.51 (d, $J=7.4$ Hz, 2H), 7.36~7.24 (m, 4H), 7.11 (d, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.01 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 6.71 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 6.59 (d, $J=7.9$ Hz, 1H), 4.92 (s, 1H), 3.76 (s, 3H), 3.18~3.10 (m, 2H), 2.32 (s, 3H), 1.74~1.52 (m, 4H), 1.01 (t, $J=6.7$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 158.7, 155.2, 149.4, 143.2, 141.9, 139.2, 129.8, 129.1, 128.9, 128.8, 127.3, 127.2, 124.4, 121.8, 113.8, 56.2, 55.3, 31.7, 26.4, 23.4, 21.5, 14.1; IR (KBr) ν : 3032, 2954, 1612, 1512, 1303, 1145 cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{S}$: C 74.97, H 6.52, S 7.41, found C 74.57, H 6.73, S 7.21.

(*E*)-3-丁基-1-丙烯基-2-对甲苯磺酰基-1*H*-茛(**2l**): 淡黄色固体. m.p. 80~81 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 7.80 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.49~7.47 (m, 1H), 7.37~7.28 (m, 5H), 5.83 (dd, $J=6.5$, 14.9 Hz, 1H), 4.75~4.72 (m, 1H), 4.33 (d, $J=9.3$ Hz, 1H), 3.20~3.04 (m, 2H), 2.42 (s, 3H), 1.91~1.64 (m, 7H), 1.01 (t, $J=7.2$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 154.8, 146.9, 143.8, 141.9, 139.9, 139.7, 129.9, 129.4, 128.9, 127.9, 127.4, 127.1, 124.4, 121.7, 54.9, 31.7, 26.3, 23.3, 21.6, 18.0, 14.0; IR (KBr) ν : 3066, 2926, 1595, 1566, 1465, 1313, 1144 cm^{-1} ; HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{S}$ (M^+) 366.1654, found 366.1658.

3-乙基-1-苯基-2-对甲苯磺酰基-1*H*-茛(**2m**): 白色固体. m.p. 107~108 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ :

7.53 (d, $J=6.9$ Hz, 2H), 7.35~7.21 (m, 4H), 7.14~6.97 (m, 5H), 6.92~6.81 (m, 2H), 4.97 (s, 1H), 3.24~3.16 (m, 2H), 2.31 (s, 3H), 1.35 (t, $J=7.5$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 156.6, 149.4, 143.3, 141.6, 139.1, 137.1, 129.1, 129.0, 128.8, 128.4, 127.4, 127.2, 127.0, 124.5, 121.7, 57.0, 21.5, 19.9, 13.9; IR (KBr) ν : 3062, 2933, 1597, 1494, 1311, 1145 cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}$: C 76.97, H 5.92, S 8.56; found C 76.61, H 5.71, S 8.92.

3-乙基-1-对甲氧基苯基-2-对甲苯磺酰基-1*H*-茛(**2n**): 淡黄色固体. m.p. 85~86 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 7.54 (d, $J=7.2$ Hz, 2H), 7.39~7.26 (m, 3H), 7.14 (d, $J=7.1$ Hz, 1H), 7.02 (d, $J=7.7$ Hz, 2H), 6.72 (d, $J=7.6$ Hz, 2H), 6.60 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 4.95 (s, 1H), 3.77 (s, 3H), 3.25~3.16 (m, 2H), 2.33 (s, 3H), 1.37 (t, $J=7.3$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 158.7, 156.1, 149.4, 143.1, 141.6, 141.4, 139.2, 129.7, 129.0, 128.8, 128.7, 127.2, 127.1, 124.3, 121.5, 113.7, 56.1, 55.2, 21.4, 19.7, 13.9; IR (KBr) ν : 3024, 2929, 1633, 1566, 1492, 1247, 1145 cm^{-1} ; HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{S}$ 404.1446, found 404.1452.

6-甲基-1,3-二苯基-2-对甲苯磺酰基-1*H*-茛(**2o**): 白色固体. m.p. 112~113 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 7.46~7.45 (m, 3H), 7.39~7.38 (m, 2H), 7.25~7.21 (m, 4H), 7.05~7.01 (m, 5H), 6.92~6.89 (m, 3H), 5.16 (s, 1H), 2.29 (s, 3H), 2.27 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 153.5, 149.0, 143.5, 143.4, 140.5, 139.8, 138.9, 137.4, 132.3, 129.2, 129.0, 128.8, 128.7, 128.5, 128.2, 127.6, 127.3, 125.1, 123.0, 57.4, 21.8, 21.6; IR (KBr) ν : 3059, 2916, 1595, 1556, 1489, 1313, 1151 cm^{-1} ; HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{S}$ 436.1497, found 436.1493.

6-甲基-3-苯基-1-对硝基苯基-2-对甲苯磺酰基-1*H*-茛(**2p**): 白色固体. m.p. 71~73 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 8.09 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.50~7.42 (m, 3H), 7.32~7.25 (m, 3H), 7.15~7.03 (m, 5H), 6.95 (t, $J=9.9$ Hz, 3H), 5.26 (s, 1H), 2.33 (s, 3H), 2.30 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 154.2, 147.4, 145.7, 143.9, 142.6, 140.3, 138.3, 131.6, 130.0, 129.8, 129.5, 129.4, 129.1, 129.0, 128.7, 128.2, 127.5, 124.9, 123.9, 123.1, 56.6, 21.7, 21.5; IR (KBr) ν : 3059, 2922, 1595, 1489, 1317, 1142 cm^{-1} ; HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{23}\text{NO}_4\text{S}$ 481.1348, found 481.1355.

6-甲基-3-苯基-1-对甲氧基苯基-2-对甲苯磺酰基-1*H*-茛(**2q**): 淡黄色固体. m.p. 77~78 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 7.47~7.39 (m, 3H), 7.29 (d, $J=8.8$

Hz, 2H), 7.07~6.94 (m, 9H), 6.75 (d, $J=7.1$ Hz, 2H), 5.14 (s, 1H), 3.82 (s, 3H), 2.32 (s, 3H), 2.30 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 158.9, 153.0, 149.1, 143.2, 140.3, 139.7, 139.0, 132.4, 129.1, 129.0, 128.8, 128.7, 128.4, 128.1, 127.7, 127.6, 127.4, 125.0, 122.9, 114.1, 56.6, 55.3, 21.7, 21.5; IR (KBr) ν : 3026, 2920, 1608, 1489, 1317, 1149 cm^{-1} ; HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{S}$ 466.1603, found 466.1606.

6-氯-1,3-二苯基-2-对甲苯磺酰基-1*H*-茚(**2r**): 白色固体. m.p. 101~102 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 7.48 (d, $J=6.9$ Hz, 3H), 7.38~7.23 (m, 8H), 7.14~7.12 (m, 1H), 7.04~6.97 (m, 5H), 5.21 (s, 1H), 2.32 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 152.0, 148.6, 145.3, 143.8, 142.6, 138.6, 136.8, 135.0, 130.8, 129.5, 129.1, 128.8, 128.5, 127.8, 127.7, 127.4, 124.5, 123.0, 57.7, 21.6; IR (KBr) ν : 3028, 2916, 1610, 1568, 1483, 1315, 1153 cm^{-1} ; HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{ClO}_2\text{S}$ (^{35}Cl) 456.0951, found 456.0946.

6-甲氧基-1,3-二苯基-2-对甲苯磺酰基-1*H*-茚(**2s**): 白色固体. m.p. 80~81 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 7.49~7.47 (m, 3H), 7.41~7.39 (m, 2H), 7.28~7.21 (m, 4H), 7.08~7.04 (m, 3H), 6.97~6.88 (m, 3H), 6.83~6.75 (m, 2H), 5.18 (s, 1H), 3.75 (s, 3H), 2.30 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 161.2, 153.4, 150.9, 143.1, 137.4, 135.9, 132.4, 130.7, 129.1, 128.8, 128.7, 128.1, 127.5, 127.2, 124.1, 113.9, 113.6, 109.9, 57.4, 55.6, 21.5; IR (KBr) ν : 3061, 2924, 1597, 1564, 1490, 1301, 1147 cm^{-1} ; HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{S}$ 452.1446, found 452.1449.

6-甲基-3-苯基-1-丙基-2-对甲苯磺酰基-1*H*-茚(**2t**): 淡黄色固体. m.p. 76~77 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 7.47~7.19 (m, 8H), 7.05~6.96 (d, $J=7.5$ Hz, 4H), 4.17 (s, 1H), 2.43 (s, 3H), 2.33 (s, 3H), 1.33~1.09 (m, 4H), 0.86 (t, $J=6.9$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 152.4, 147.5, 143.5, 142.4, 140.9, 139.0, 132.5, 129.1, 128.7, 128.6, 128.5, 128.1, 128.0, 127.6, 124.0, 122.7, 51.5, 33.0, 21.9, 21.6, 17.3, 14.3; IR (KBr) ν : 3059, 2926, 1595, 1560, 1489, 1315, 1147 cm^{-1} ; HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{S}$ 402.1654, found 402.1657.

1.3 化合物 **2i** 和 **2o** 晶体结构的测定

化合物 **2i** 和 **2o** 晶体结构在 Bruker SMART 1000 CCD 型单晶衍射仪上测定, 使用经石墨单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 射线($\lambda=0.71073$ Å)收集数据, 采用 φ/ω 扫描方式, 在 $1.33^{\circ}\leq\theta\leq 25.00^{\circ}$ 范围内收集衍射点, 结构采用 SHELXS-97 程序解析, 全矩阵最小二乘法修正. 化合物

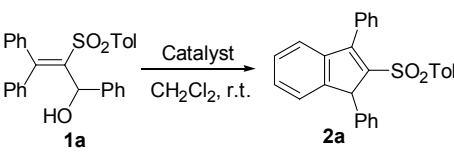
2i 和 **2o** 的晶体学数据存于英国剑桥数据中心, CCDC 号分别为 753617 和 753616.

2 结果与讨论

我们首先研究了 1,3,3-三苯基-2-对甲苯磺酰基-2-丙烯-1-醇(**1a**)的 Friedel-Crafts 环化反应, 对反应条件进行优化, 结果见表 1. 表 1 的结果表明, 用 10 mol% 浓硫酸作催化剂, 以二氯甲烷作溶剂时, 反应进行 90 min 后处理, 可以以 40% 的产率得到目标产物 **2a**(表 1, Entry 1). 将浓硫酸的用量提高到 50 mol% 时, 反应速度加快, 产率大大提高, 反应进行 5 min 即可以 90% 的产率得到化合物 **2a**(表 1, Entry 2). 当反应在 5 mol% $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 催化下进行, 反应在 5 min 内就可结束, 以高达 98% 的产率得到化合物 **2a**(表 1, Entry 3). 将 $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 用量减少到 2 mol%, 产率没有降低, 只是反应时间略有延长(表 1, Entry 4). 无水 FeCl_3 和无水 AlCl_3 也可以有效催化该反应(表 1, Entries 5, 6), 但 $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CeCl}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ 等对该反应则没有催化作用(表 1, Entries 7~9). 因此, 我们选择在室温条件下, 以 2 mol% $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作催化剂、以二氯甲烷作溶剂来进行烯丙醇的分子内 Friedel-Crafts 环化反应.

表 1 烯丙醇 **1a** 的 Friedel-Crafts 环化反应

Table 1 Friedel-Crafts cyclization of allylic alcohol **1a**



Entry	Catalyst (dosage/mol%)	Time/min	Yield ^a /%
1	H_2SO_4 (concd.) (10)	90	40
2	H_2SO_4 (concd.) (50)	5	90
3	$\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5)	5	98
4	$\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2)	12	98
5	FeCl_3 (5)	3	97
6	AlCl_3 (5)	9	88
7	$\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5)	90	0
8	$\text{CeCl}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (5)	90	0
9	$\text{Cu}(\text{OTf})_2$ (5)	90	0

^a Isolated yield based on **1a**.

在最佳反应条件下, 我们研究了含各种不同取代基的烯丙醇的反应情况, 反应结果列于表 2 中. 从表 2 可以看出, 含各种不同取代基的烯丙醇都可以顺利进行分子内 Friedel-Crafts 环化反应, 以中等到优良的产率得到茚衍生物. 烯丙醇分子中的取代基 R^1 和 R^3 对反应没有明显影响, 但取代基 R^2 对反应时间和反应产率有很大的影响, 当 R^2 为苯基、富电子芳基和烯基时(表 2, Entries 1, 4, 6, 8, 11~15, 17~19), 产率优良, 反应时间较短; 当 R^2 为对氯苯基时, 产率很好但反应时间较长(表 2,

Entries 2, 9); 但当 R^2 为对硝基苯基或烷基时, 反应产率只有中等, 且反应时间明显延长(表 2, Entries 3, 5, 7, 10, 16, 20). 这可能是由于 R^2 的电子效应影响导致的. 从化合物 **2f** 和 **2l** 的 ^1H NMR 数据可以看出, 两个烯基氢的偶合常数分别为 15.5 和 14.9 Hz, 表明这两个化合物中取代基 R^2 中的双键为 *E*-型.

化合物 **2** 的结构经 IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR 和 HR MS 表征, 化合物 **2i** 和 **2o** 的分子结构还通过了 X 射线单晶

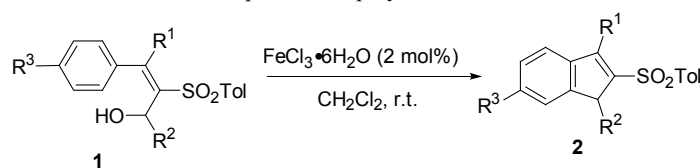
衍射分析确证, 其分子结构见图 1.

3 结论

通过 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 催化的烯丙醇的分子内 Friedel-Crafts 环化反应合成了 2-磺酰基多取代茚, 为茚衍生物的合成提供了一种新的方法. 该方法具有操作简便、产率好和使用价廉、无毒、环境友好的铁催化剂等优点.

表 2 多取代茚 **2** 的合成

Table 2 Preparation of polysubstituted indenenes **2**



Entry	Product 2	R^1	R^2	R^3	Time/min	Yield ^a /%
1	2a	C_6H_5	C_6H_5	H	12	98
2	2b	C_6H_5	<i>p</i> - ClC_6H_4	H	360	98
3	2c	C_6H_5	<i>p</i> - $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$	H	750	57
4	2d	C_6H_5	<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	H	16	98
5	2e	C_6H_5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	H	650	50
6	2f	C_6H_5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$	H	10	98
7	2g	C_6H_5	<i>n</i> - C_3H_7	H	720	77
8	2h	<i>n</i> - C_4H_9	C_6H_5	H	20	78
9	2i	<i>n</i> - C_4H_9	<i>p</i> - ClC_6H_4	H	320	84
10	2j	<i>n</i> - C_4H_9	<i>p</i> - $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$	H	750	46
11	2k	<i>n</i> - C_4H_9	<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	H	10	98
12	2l	<i>n</i> - C_4H_9	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	H	40	78
13	2m	C_2H_5	C_6H_5	H	10	85
14	2n	C_2H_5	<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	H	10	98
15	2o	C_6H_5	C_6H_5	CH_3	15	98
16	2p	C_6H_5	<i>p</i> - $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$	CH_3	700	54
17	2q	C_6H_5	<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	CH_3	5	98
18	2r	C_6H_5	C_6H_5	Cl	10	99
19	2s	C_6H_5	C_6H_5	CH_3O	5	98
20	2t	C_6H_5	<i>n</i> - C_3H_7	CH_3	720	57

^aIsolated yield based on **1**.

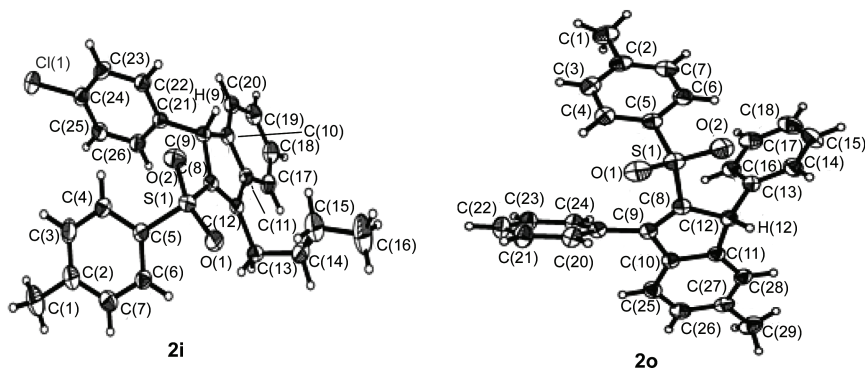


图 1 化合物 **2i** 和 **2o** 的分子结构图

Figure 1 Molecular structures of **2i** and **2o**

References

- [1] Plietker, B. *Iron Catalysis in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [2] (a) Xie, M. H.; Zhang, J. H.; Zhao, X. Y.; Lin, G. F. *Chin. J. Chem.* **2010**, *28*, 961.
(b) Li, P. H.; Zhang, Y. C.; Wang, L. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2045.
(c) Correa, A.; Mancheño, O. G.; Bolm, C. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1108.
(d) Enthaler, S.; Junge, K.; Beller, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 3317.
(e) Lv, M. Y.; Wang, K. L.; Cai, F.; Wang, H. Y.; Wang, Q. M. *Chin. J. Chem.* **2008**, *26*, 2241.
- [3] (a) Kawatsura, M.; Komatsu, Y.; Yamamoto, M.; Hayase, S.; Itoh, T. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 6480.
(b) Chu, C. M.; Huang, W. J.; Lu, C.; Wu, P.; Liu, J. T.; Yao, C. F. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 7375.
- [4] (a) Kerber, W. D.; Ramdhanie, B.; Goldberg, D. P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 3718.
(b) Mancheño, O. G.; Bolm, C. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2349.
- [5] (a) Wang, Y.; Mo, S. Y.; Wang, S. J.; Li, S.; Yang, Y. C.; Shi, J. G. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1675.
(b) Clegg, N. J.; Paruthiyil, S.; Leitman, D. C.; Scanlan, T. S. *J. Med. Chem.* **2005**, *48*, 5989.
(c) Barberá, J.; Rakitin, O. A.; Ros, M. B.; Torroba, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 296.
- [6] (a) Wang, B. Q. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 242.
(b) Zargarian, D. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *233~234*, 157.
- [7] (a) Guo, S. H.; Liu, Y. H. *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 2064.
(b) Miller, W. G.; Pittman Jr., C. U. *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 1955.
- [8] (a) Prugh, J. D.; Alberts, A. W.; Deana, A. A.; Gilfillian, J. L.; Huff, J. W.; Smith, R. L.; Wiggins, J. M. *J. Med. Chem.* **1990**, *33*, 758.
(b) Greifenstein, L. G.; Lambert, J. B.; Nienhuis, R. J.; Fried, H. E.; Pagani, G. A. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 5125.
- [9] (a) Zhu, Z. B.; Shi, M. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10219.
(b) Yoshida, H.; Kato, M.; Ogata, T. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1145.
- [10] (a) Khan, Z. A.; Wirth, T. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 229.
(b) Park, E. J.; Kim, S. H.; Chang, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17268.
(c) Guan, Z. H.; Ren, Z. H.; Zhao, L. B.; Liang, Y. M. *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 1040.
(d) Zhang, D. H.; Liu, Z. J.; Yum, E. K.; Larock, R. C. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 251.
- [11] (a) Wang, J. L.; Zhang, L. X.; Jing, Y. F.; Huang, W.; Zhou, X. G. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 4978.
(b) Zhou, X. B.; Zhang, H. M.; Xie, X.; Li, Y. Z. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 3958.
- [12] Xie, M. H.; Liu, L.; Wang, J. L.; Wang, S. W. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 4058.

(Zhao, C.)