

三氯化铁催化的有机反应研究进展

宋 阳 唐雪松 侯晓萌 白银娟*

(西北大学合成与天然功能分子化学教育部重点实验室 化学与材料科学学院 西安 710069)

摘要 应用 FeCl_3 催化有机反应, 已经成为有机合成中的一个重要方法. 近年来一直是有机化学和催化化学的研究热点之一. 按照反应类型的不同对近年来三氯化铁催化的有机反应研究进展进行了综述.

关键词 FeCl_3 ; 催化; 有机反应

Advances of Iron(III) Chloride-Catalyzed Organic Reactions

Song, Yang Tang, Xuesong Hou, Xiaomeng Bai, Yinjuan*

(Key Laboratory of Synthetic and Natural Functional Molecule Chemistry of Ministry of Education,
College of Chemistry & Materials Science, Northwest University, Xi'an 710069)

Abstract Using FeCl_3 to catalyze organic reactions has become an important method in organic synthesis. It is a research hotspot in the field of the organic chemistry and catalytic chemistry recently. This comprehensive review attempts to cover the recent progress of FeCl_3 -catalyzed organic reactions according to the different types of reactions.

Keywords FeCl_3 ; catalysis; organic reaction

有机反应的“清洁、快速、高效以及高反应选择性”是人们所追求的目标, 这需要越来越多的“绿色试剂”来代替那些容易对环境造成污染的试剂. 重金属或稀土金属的络合物催化剂, 由于其毒性及昂贵的价格限制了大规模的应用. 而铁在地球上储量丰富, 为周期表中的第 26 号元素, 原子量为 55.847, 是第 VIII 族的元素. 其电子排布是: $[\text{Ar}]3d^64s^2$, 易失去 4s 上的两个电子和 3d 上的一个电子, 成为二价铁和半充满稳定结构的三价铁离子. 多数铁盐及其化合物廉价易得, 且对环境友好无毒性. 铁在催化领域的应用已有大量报道^[1,2]. 其中, 三氯化铁是最常见的铁的化合物之一, 表现 Lewis 酸性, 很早就被应用于催化许多化学反应, 在有机合成中有着广泛的应用. 如催化加成反应、取代反应、酯化反应、偶联反应、环化反应、氧化还原反应、多组分反应以及重排和异构化反应等.

为有效发挥和提高 FeCl_3 的催化活性, 目前已有大量研究, 常用的方法有: 固定化 FeCl_3 , 如采用 PVP、活性炭、二氧化硅、高分子(如聚苯乙烯、聚氯乙烯)、阳离子交换树脂、聚苯胺等负载 FeCl_3 ^[3~9]. 与其它活性物

质结合形成复合催化体系: 如与有机配体[如 PPh_3 , N,N' -二甲基乙二胺(DMEDA), 四甲基乙二胺(TMEDA), 四甲基庚二酮(TMHD), 二吡啶(BIPY), L -脯氨酸等]结合或络合^[10~17], 与其它金属催化剂(如铝、锡、锌、铜、钼、钨、钨等等的化合物或络合物)协同催化^[18~23], 以上方法均取得了较好的催化效率. 此外, 还可采用微波辐射^[24]提高催化效率.

1 加成反应

1.1 1,2-加成

羟醛缩合是有机化学中形成 C—C 键的最重要的反应之一, FeCl_3 对羟醛缩合反应有较好的催化活性和选择性^[2]. Li 等^[25]研究了温和反应条件下, 铁催化的两种酮的交叉 Aldol 反应(Eq. 1). 通过对多种路易斯酸催化剂, 如 AlCl_3 , ZrCl_4 , GdCl_3 , $\text{Gd}(\text{OTf})_3$ 的对比实验, 发现 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 是最为有效的催化剂.

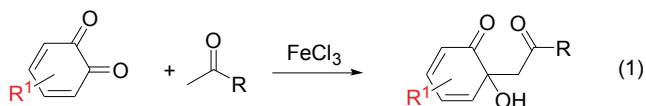
FeCl_3 可以有效催化多种亲核试剂与羰基的加成. Ishii 等^[18]在 EtOH/AcOH 混合溶剂中, 通过丙烯腈与醛交叉 Aldol 缩合合成二乙缩醛(Eq. 2), 该反应中丙烯腈

* E-mail: baiyinjuan@sina.com

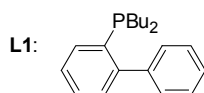
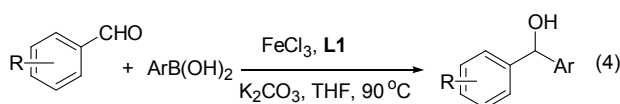
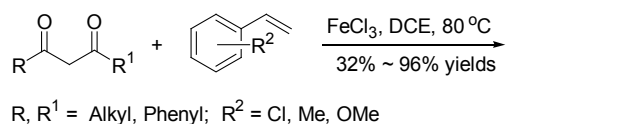
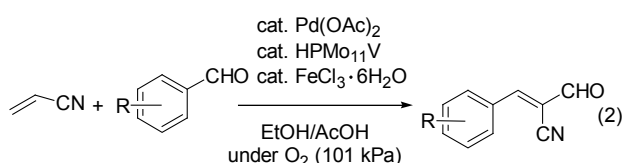
Received July 28, 2012; revised September 6, 2012; published online September 10, 2012.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No.21042002) and the Natural Science Foundation of Shaanxi Province (No. 2010JM2001).

国家自然科学基金(No. 21042002)和陕西省自然科学基金(No. 2010JM2001)资助项目.

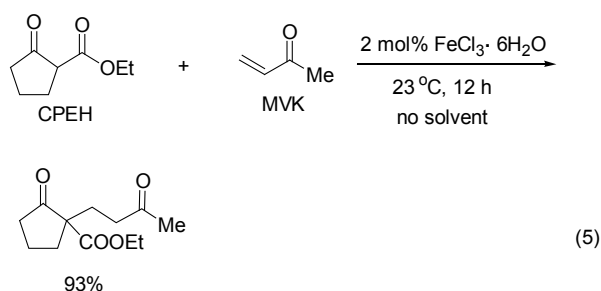


首先在钨的催化下与乙醇缩合形成缩醛中间体, 随后与 FeCl_3 聚合形成 α,β -不饱和羰基聚合物, 最后进一步反应得到 α -氰基肉桂醛丙烯腈. Duan 等^[26]报道了一种 FeCl_3 催化的 1,3-二羰基化合物与烯烃的加成生成苯乙炔衍生物(Eq. 3)的方法. 而 Li 等^[27]报道了 FeCl_3 催化下芳基硼酸对醛酮的 1,2-加成反应(Eq. 4), 该方法反应条件温和, 并获得了较高的产率.

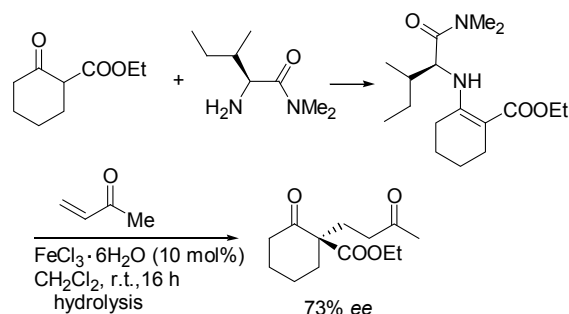


1.2 1,4-加成

Michael 加成是构筑碳—碳键的重要手段之一, Brønsted 碱、酸和金属化合物均可用于催化该类反应, 在诸多催化剂中, 铁催化剂具有很大的优势. Asthalter 等^[28]研究发现, FeCl_3 在温和的条件下可有效催化一系列的直链和环状二羰基化合物和不同底物(如丁烯酮)的反应(Eq. 5).

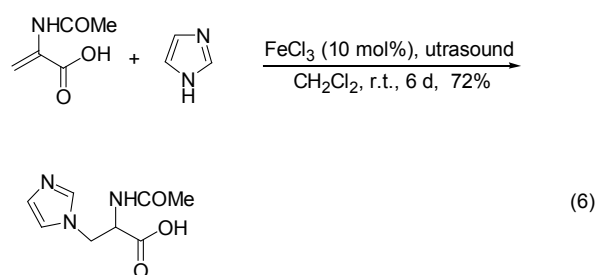


此外, FeCl_3 催化不对称 Michael 加成反应也已有研究. Christoffers 等^[29]应用 α -氨基酸作为手性辅助物, 从 β -酮酸酯合成手性烯胺后, 在 FeCl_3 的催化下, 手性烯胺与 MVK 反应水解生成产物, 得到了较高的产率 (Scheme 1).



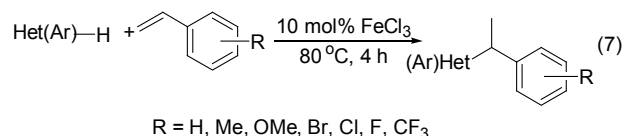
Scheme 1

FeCl_3 催化的 Aza-Michael 反应(用亲核氮原子作为供电子者)目前也已有研究(Eq. 6), FeCl_3 催化不同的胺的加成反应, 生成 α,β -不饱和的酮和酯, 只生成 1,4-加成产物^[1].



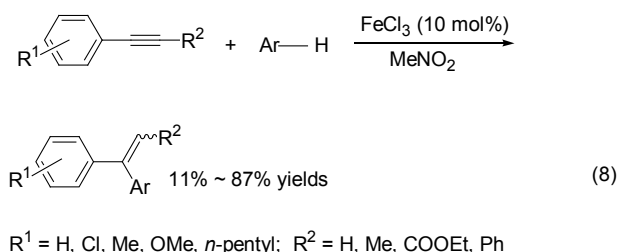
1.3 其它加成反应

在 FeCl_3 的催化下, 1,1-二芳基烷烃很容易通过富电子芳烃和芳香杂环与苯乙烯的 C—H 功能化反应来合成. Beller 等^[30]以 FeCl_3 为催化剂, 开发了一种新型的苯乙烯与富电子芳烃和芳香杂环(噻吩衍生物)芳基化反应 (Eq. 7). 应用此方法对合成各种 1,1-二芳基烷烃, 简便实用.



$R = \text{H}, \text{Me}, \text{OMe}, \text{Br}, \text{Cl}, \text{F}, \text{CF}_3$

目前已经研发出炔烃加氢芳基化的一些高效的方法. 如以 FeCl_3 为催化剂, 用芳基取代的炔烃与富电子芳烃可进行烯基化(Eq. 8), 此反应可以在室温或者低的加热温度下进行, 不添加酸或特殊试剂, 可大规模地应用^[31].

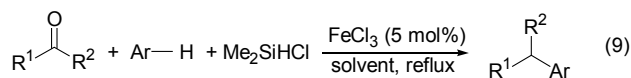


2 取代反应

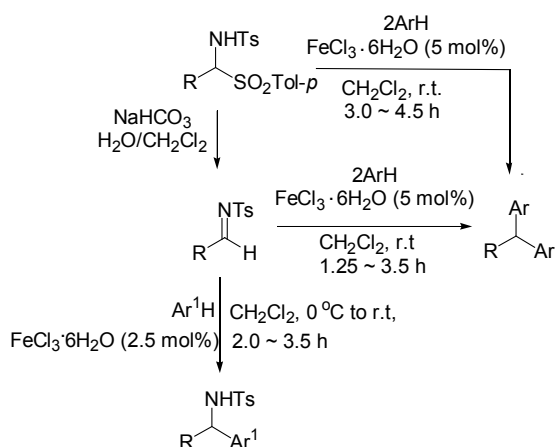
2.1 亲电取代

芳香烃的亲电取代反应中, 人们注意力主要集中在 Friedel-Crafts 烷基化与 Friedel-Crafts 酰基化两个方面, 常采用质子酸或三氯化铝、三氯化铁等路易斯酸作为催化剂。羰基化合物、环氧化合物、缺电子烯烃等的芳基化反应已有广泛的研究, 卤代烷、烯烃、醇、环氧和酯类等化合物都可用作烷基化试剂^[32]。

来国桥等^[32]的研究表明, 以二甲基氯硅烷为质子源, FeCl_3 能有效催化羰基化合物与芳香烃及噻吩的还原 Friedel-Crafts 烷基化反应(Eq. 9), 并以良好的收率和区域选择性得到相应的烷基化产物。该反应通过碳正离子中间体与芳烃进行亲电取代反应生成相应的烷基化产物。



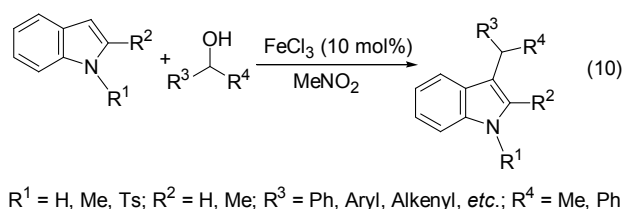
Kim 等^[33]研究了 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 催化 *N*-磺酰基醛亚胺与富电子芳烃或芳杂环的 Friedel-Crafts 烷基化反应(Scheme 2), 其反应条件温和、低催化载荷、产率高、单步合成。



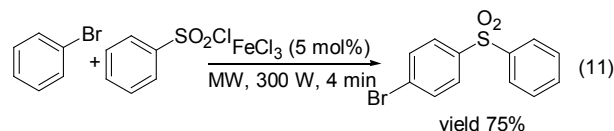
Scheme 2

Jana 等^[34]以无水 FeCl_3 为催化剂, 在硝基甲烷中, 催化吲哚与不同醇(烯丙醇、苄基醇、炔丙醇)直接烷基化(Eq. 10)。醇通过与铁的络合而活化, 进而发生芳基亲

电取代, 底物芳环上可与 Lewis 酸配位的官能团, 如醚基、氯和甲苯磺酰基在此反应条件下均可得以保留, 敏感分子噻吩、吡咯也可用于进行此反应。

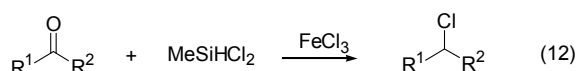


Dubac 等^[24]报道了在微波加热下, 利用 FeCl_3 作催化剂, 使芳烃与苯磺酰氯类衍生物发生 Friedel-Crafts 磺酰基化反应(Eq. 11)。同时, 在该条件下, 一些带有强吸电子基的芳烃, 例如氟苯, 也可快速高产得到目标产物。

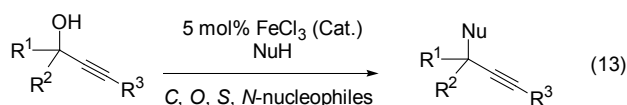


2.2 亲核取代

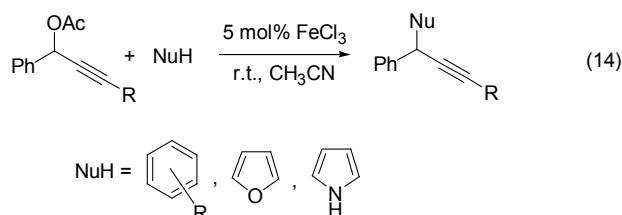
卤代反应是将含氧基团化合物转化为卤代物的一种重要方法, 近年来相继报道了采用 NbCl_5 , TaCl_5 , WCl_6 或 InCl_3 等金属离子试剂为催化剂将伯醇和仲醇转化为相应的氯代烷烃^[35]。来国桥等^[35]研究了在甲基二氯硅烷作用下, FeCl_3 催化羰基化合物(醛、酮)的还原氯代反应(Eq. 12), 添加 PBr_3 或 NaI , 则发生还原溴代或碘代反应。有可能成为制备卤代烃的一种简易方法。



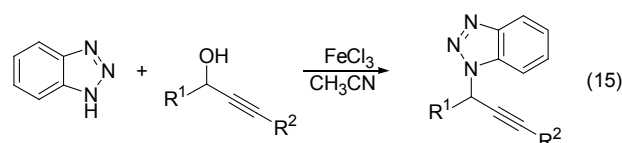
炔丙基化反应常用 Lewis 酸(如铜盐、铁盐)作为催化剂, FeCl_3 可高效催化炔丙醇与以碳和杂原子为中心的亲核试剂的取代反应, 从而构建 C—C, C—O, C—S 和 C—N 键等。常用的亲核试剂有丙烯基三甲基硅烷、醇、芳香族化合物、巯基化合物及酰胺等。Zhan 等^[36]以 FeCl_3 为催化剂, 采用烯丙基三甲基硅烷等亲核试剂, 对不同的炔丙醇进行亲核取代(Eq. 13), 产率高且有较高的区域选择性。此外, Zhan 等还研究了 FeCl_3 催化的乙酸炔丙酯与各种芳香化合物的亲核取代反应(Eq. 14), 具有末端炔基或非末端炔基的炔丙醇都容易进行反应。



Shi 等^[37]研究了 FeCl_3 催化苯三唑的炔丙基化, 通过



C—O 键活化合成炔丙基-1,2,3-苯三唑与 1,1-二苯三唑, 此反应适合多种取代炔丙醇, 而且有较好的收率与区域选择性(Eq. 15).



2.3 酯化反应

酯化反应工业上通常多采用硫酸催化法, 而多价金属盐(如 Fe^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , ZrO^{2+} , HfO^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+})的水合物对脂肪族酸与醇的酯化反应具有出色的催化作用, 其中 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的催化效率最高, 与传统酸催化方法相比具有用量少、反应时间短、醇酸比小、产率高及催化剂重复使用性能好的特点, 且产品纯度高、不腐蚀设备、处理简单、操作简便、无污染、具有绿色合成的特点, 有着良好的实用前景^[38,39].

Sugi 等^[39]研究了 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 催化长链脂肪酸与醇的酯化反应. 十六烷基醇、大分子的固醇(包括高胆固醇)与芳香族羧酸、 C_{10} — C_{18} 脂肪酸进行酯化, 也获得较高的产量. 反应中铁离子水解形成的阳离子簇具有催化活性, 三价铁离子利用其价层空轨道与羧酸的羰基形成了稳定的复合物, 加入醇后, 水与羧酸羧基部分交换配体活化羧酸, 从而催化反应发生. 此外醇的用量可能对羧酸- Fe^{3+} 复合物的形成有影响^[40].

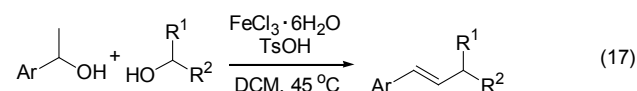
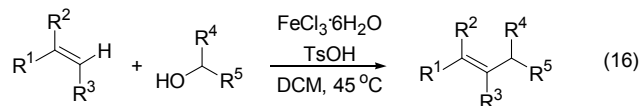
3 偶联反应

过渡金属催化剂, 特别是 VIII~X 族的金属, 对偶联反应有很高的催化效率. 常用的催化剂有铁(III)盐、铜盐(II)和金属络合物(如 Pd, Rh, Ru, Ir, Ni)等.

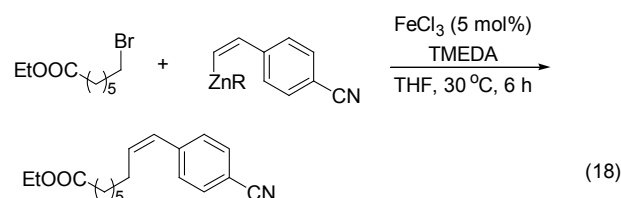
3.1 交叉偶联反应

通过醇与其它反应物直接偶联形成碳碳键. 如 Liu 等^[41]发展了一种通过苄基醇与烯炔的直接偶联合成不对称取代烯炔的方法(Eq. 16), 此外 $\text{C}(\text{sp}^3)$ — $\text{C}(\text{sp}^2)$ 键的形成也可以通过两种不同苄基醇的交叉偶联进行(Eq. 17). 这两个反应均经历了碳正离子中间体过程.

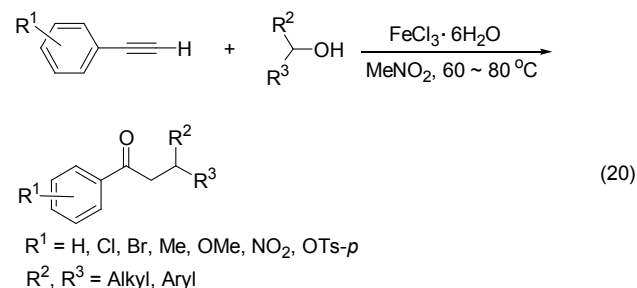
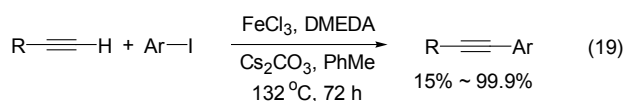
Negishi 偶联反应是合成烯炔一个有用的方法. 如 Nakamura 等^[12]研究了铁催化卤代烷与烯基锌试剂选择



性的交叉偶联(Eq. 18), 具有很好的收率与选择性以及立体专一性, 是一种高效的通用的合成含碳碳双键功能性分子的方法. 其研究发现有必要使用轻微过量的 TMEDA, 以确保 TMEDA 与铁催化剂配位. 此外, 伯烷基磺酸盐和仲烷基磺酸盐与芳基锌试剂的交叉偶联反应, 也获得了较高的产率^[42]. Nagashima 等^[43]通过对卤代烷与 ArMgX 的交叉偶联中 TMEDA 对铁催化效果影响的研究, 表明铁与 TMEDA 的络合引发催化循环.

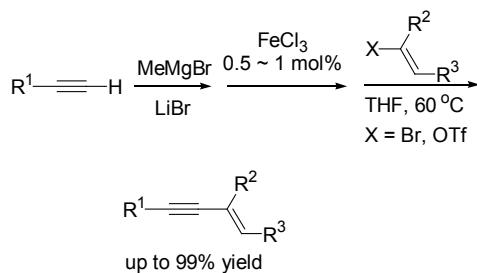


由钯或其它过渡金属催化的芳基或乙烯基碳的卤代物与末端炔烃之间的偶联反应, 通常称之为 Sonogashira 反应, 是目前构建为 $\text{C}(\text{sp}^2)$ — $\text{C}(\text{sp})$ 键应用最多的反应^[44]. Bolm 等^[13]报道了一种新型的末端炔烃的芳基化反应(Eq. 19). 反应中使用了催化量的结合了 DMEDA 的 FeCl_3 , 并由此扩展了 Sonogashira 偶联反应目前的芳基化试剂, 并提高了其活性. Jana 等^[45]还报道了一种新的、有效的和苄醇的与芳基末端炔烃直接生成取代芳基酮类的方法(Eq. 20).



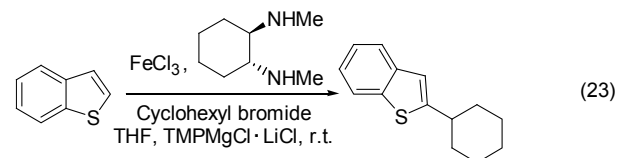
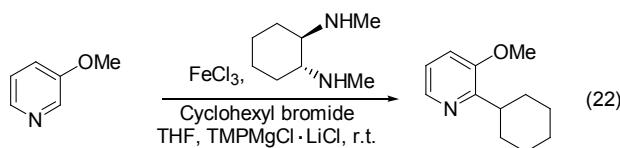
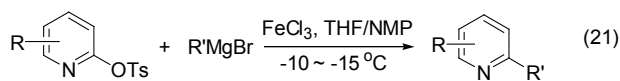
烯炔交叉偶联反应产物共轭烯炔是许多生物活性分子、药物中间体、有机电子材料的关键结构和功能单元. Nakamura 等^[46]研究发现以 FeCl_3 为催化剂, MeMgBr 与 LiBr 辅助下, 可以高效率的催化烯炔交叉偶联反应

(Scheme 3), 研究还发现某些锂盐可提高铁的催化效率.

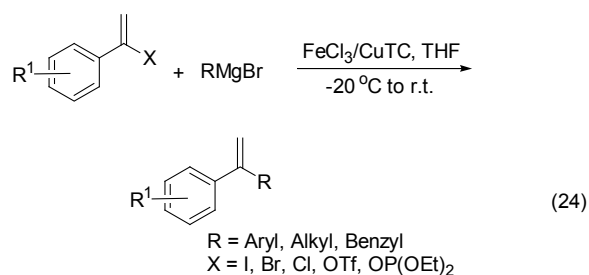


Scheme 3

Skrydstrup 等^[47]研究发现芳杂环与格氏试剂可在低温下交叉偶联(Eq. 21), 具有良好的官能团耐受性而且能够在几分钟内完全转化. 此外, Daugulis 等^[48]报道了以铁为催化剂, 碘代烷或溴代烷为烷基化试剂, 氨碱(HMTA, TMEDTA, 环己二胺衍生物等)为配体, 伯卤烷及仲卤烷与呋喃、噻吩、吡啶衍生物以及一些含吸电子基的芳烃偶联反应(Eqs. 22, 23).

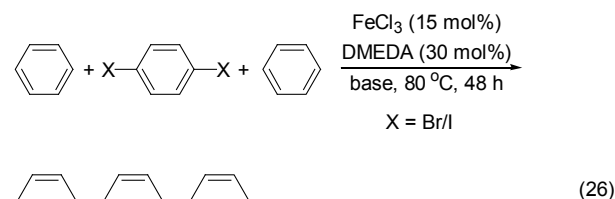
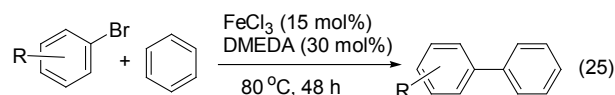


Hamze 等^[49]则应用 $\text{FeCl}_3/\text{CuTC}$ 双金属协同催化体系, 催化 1-芳基乙烯基卤代物与功能化的格氏试剂交叉偶联反应(Eq. 24), 来构建 $\text{C}(\text{sp}^2)-\text{C}(\text{sp}^2)$ 与 $\text{C}(\text{sp}^2)-\text{C}(\text{sp}^3)$ 键, 为制备各种生物活性的 1,1-二芳基乙烯衍生物提供了一个有效的方法, 研究还表明双金属催化体系优于单独使用铁或铜催化剂.

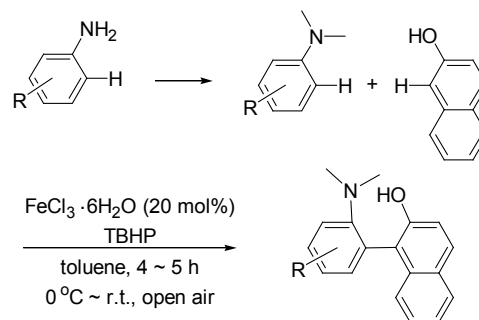


3.2 联芳基偶联反应

联芳基是许多功能分子的核心结构单元, 主要利用过渡金属催化芳基-芳基交叉偶合反应来构建. Lei 等^[50]成功地发展了一种新型铁催化下的未活化芳烃与芳卤通过 $\text{C}-\text{H}$ 键的活化来制备二芳基化合物的方法(Eq. 25). 碱和配体的选择对此反应至关重要, 此外当对二溴苯或对二碘苯在碱的存在下用苯处理, 则产生 1,4-三联苯(Eq. 26).



Chandrasekharam 等^[51]报道了两种芳香化合物交叉去质子偶联(CDC)反应(Scheme 4), 使用 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作为催化剂, 过氧化叔丁醇(TBHP)为氧化剂, 选择性地在反应物官能团邻位构建, 可生成多种氨基或羟基取代的联芳基化合物, 是一种用来合成功能化 2,2'-二取代联芳基化合物的通用方法.

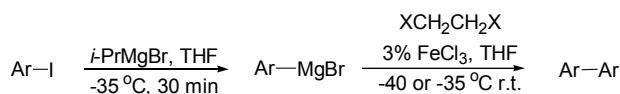


Scheme 4

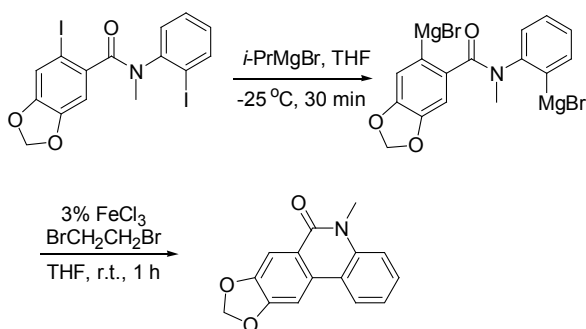
自身氧化偶联反应是芳基交叉偶联反应的竞争反应, 往往由有机卤化物或铁催化的卤素-金属置换引起. Gaertner 等^[52]发现氟化铁盐与 *N*-杂环碳烯(NHC)配体形成的络合物可抑制自身偶联反应. Nakamura 等^[53]以氯化铁为催化剂, 进行芳基氯代物和芳基格氏试剂的选择性交叉偶联反应, 证明了 NHC 配体的添加以及氟化物的抗衡离子效应是提高产率及选择性的关键. 然而, 芳基金属试剂的氧化自身偶联是构建对称的联芳基骨架的一种最高效的合成方法. 多种过渡金属卤化物都被用来催化此反应^[54].

Cahiez 等^[54]应用简单功能化的芳香镁试剂在铁催

化下, 进行自身偶联反应, 制备出高功能化的联芳基化合物(Scheme 5), 并应用此方法进行分子内偶联合成了 *N*-甲基苯殊兰定碱(Scheme 6), 具有高度化学选择性.

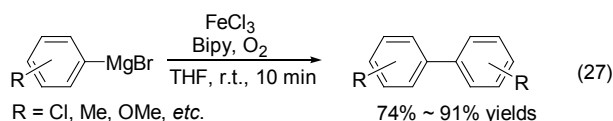


Scheme 5



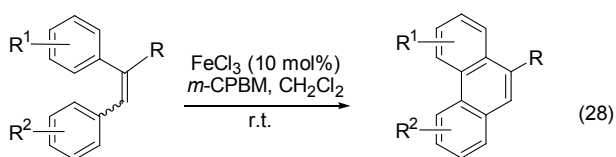
Scheme 6

Lei 等^[14]直接以分子氧作为氧化剂, FeCl_3 与 Bipy 结合作为催化剂, 催化芳基格氏试剂在室温下直接进行自身偶联反应(Eq. 27), 10 min 即可得到产物且有较高的收率.



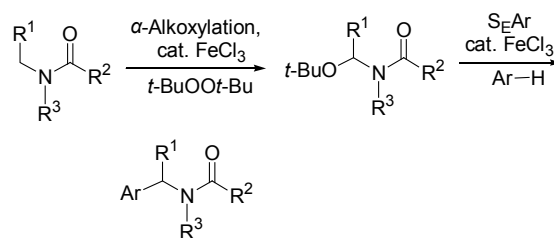
3.3 其它偶联反应

Wang 等^[55]以偏间氯过氧苯甲酸为氧化剂, 用 FeCl_3 在室温下催化分子内氧化偶联, 直接构建菲环(Eq. 28), 获得了较高的产率. 此方法已经广泛应用于 2-萘酚与酚醚等分子内和分子间的偶联.



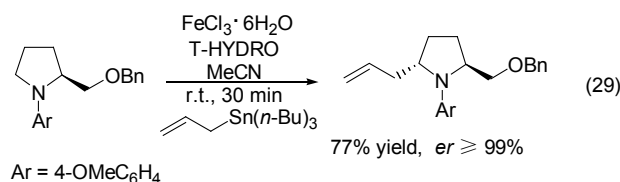
Shirakawa 等^[56]报道了一种 FeCl_3 催化的, 胺与芳烃氧化偶联合成 α -(叔丁氧基)酰胺的方法(Scheme 7). 该反应通过烷基酰胺的氧化反应和 Friedel-Crafts 烷基化反应组成的串联反应进行, 生成 α -芳基烷基酰胺. 且当这两种反应均可被催化剂促进时, 才能氧化烷基酰胺. 对不同的过渡金属配合物的催化作用研究显示, 只有 FeCl_3 对此氧化反应和 Friedel-Crafts 烷基化反应均有较高的催化活性.

Kumaraswamy 等^[57]通过应用水合 FeCl_3 与 T-HYDRO (70% *t*-BuOOH 水溶液)联合催化, 进行快速氧



Scheme 7

化偶联, 使氮原子相邻 sp^2 与 sp^3 C—H 键烯丙基化, 首次报道了一种合成高烯丙基叔胺的简单方法(Eq. 29). 当连有 *N*-烯丙基或 *N*-炔丙基的叔胺烯丙基化后, 则可生成氮杂环结构单元.



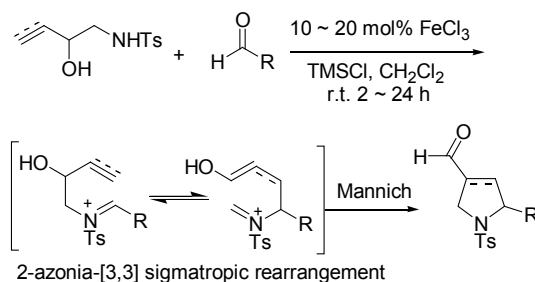
Ar = 4-OMeC₆H₄

4 环化反应

4.1 分子内环化反应

4.1.1 Aza-Cope-Mannich 环化反应

Martin 等^[58]以 FeCl_3 为催化剂, 用 2-羟基-高烯丙基甲苯磺酰胺和醛合成反式-3,5-二烷基四氢吡咯(Scheme 8), FeCl_3 显示出优良的催化性能, 区域选择性地且高效地建立了 2 个 C—C 键、1 个 N—C 键与 1 个环.



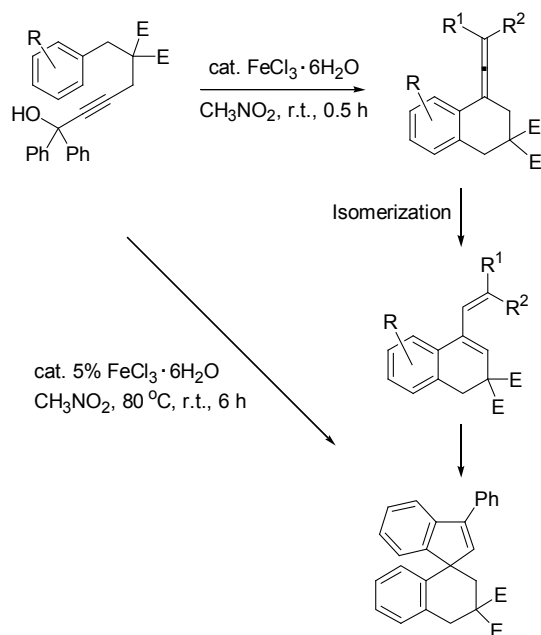
Scheme 8

4.1.2 分子内 Friedel-Crafts 反应成环

Zhou 等^[59]应用 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 催化芳基取代的炔丙醇分子内丙二烯化/环化反应, 直接构建 C—H 键与 C—C 键, 一步法合成二氢和四氢异喹啉(Scheme 9), 该反应是炔丙醇分子内 Friedel-Crafts 反应应用的第一个例子.

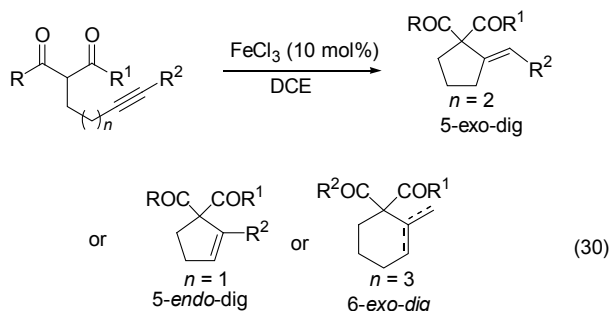
4.1.3 Conia-ene 环化反应

铁(III)盐如 FeCl_3 和 $\text{Fe}(\text{OTf})_3$ 可以有效地催化 Conia-ene 环化反应, 尤其是形成五元环, FeCl_3 将是此反应非常有用的催化剂来源. Lee 等^[60]报道了 FeCl_3 催化的 2-烷基 1,3-二羰基化合物 Conia-ene 环化, 不对称合成



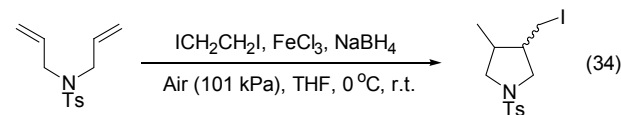
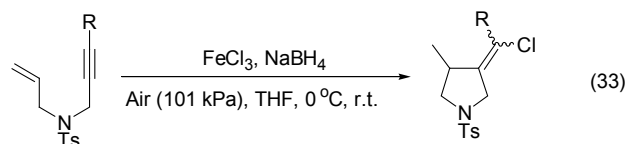
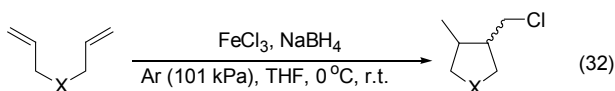
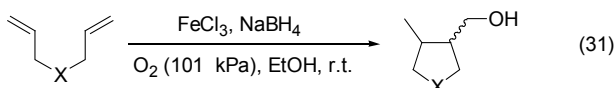
Scheme 9

次烷基环戊烷 *E* 型异构体(Eq. 30). 此反应主要通过 5-*exo-dig* 路径, 反应底物结构的不同, 5-*endo-dig* 及 6-*exo-dig* 环化也是可能的.



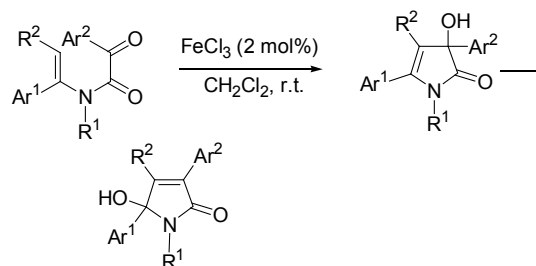
4.1.4 自由基环化

Ishibashi 等^[61]在 NaBH_4 和空气或氧气的存在下, 使用 FeCl_3 或 $\text{Fe}(\text{Pc})$ 催化 1,6-二烯(Eqs. 31, 32)和烯炔(Eq. 33)自由基环化, 生成五元碳环或杂环化合物, 并引入了卤素原子或羟基. 此外, 添加二碘乙烷可得到相应的碘代产物(Eq. 34).



4.1.5 其它分子内环化

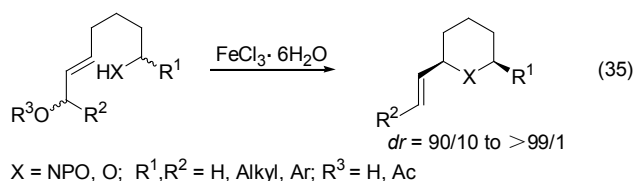
Wang 等^[62]报道了一种合成 5-羟基-1*H*-吡咯-2(5)-酮高效快捷的方法(Scheme 10). 通过 FeCl_3 催化叔烯胺加成到酮羰基上(亲核加成), 随后进行 1,3-羟基重排再与水分子反应得到相应产物. 其中 FeCl_3 催化的环化反应是用其他反应底物合成其它三环化合物关键的一步.



Scheme 10

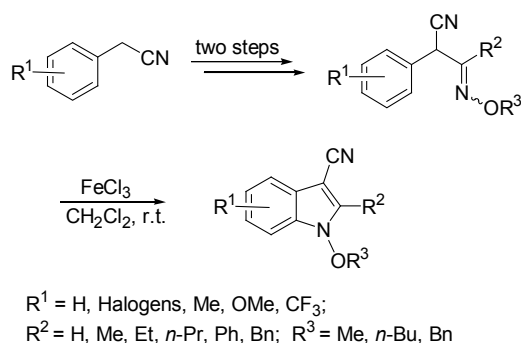
4.2 杂环的构建

Reymond 等^[63]报道了一种 FeCl_3 催化合成取代的顺式-2,6-哌啶和顺式-2,6-四氢吡喃的方法(Eq. 35), 该方法具有高非对映选择性. 研究发现 FeCl_3 催化形成的 2-烯基-6-取代哌啶和 2-烯基-6-取代四氢吡喃的热力学差向异构化作用是产生非对映异构选择性的关键, 此外, 当光学活性的反应物用 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 处理后, 得到的相应哌啶是外消旋的, 支持了存在碳正离子中间体的假设.



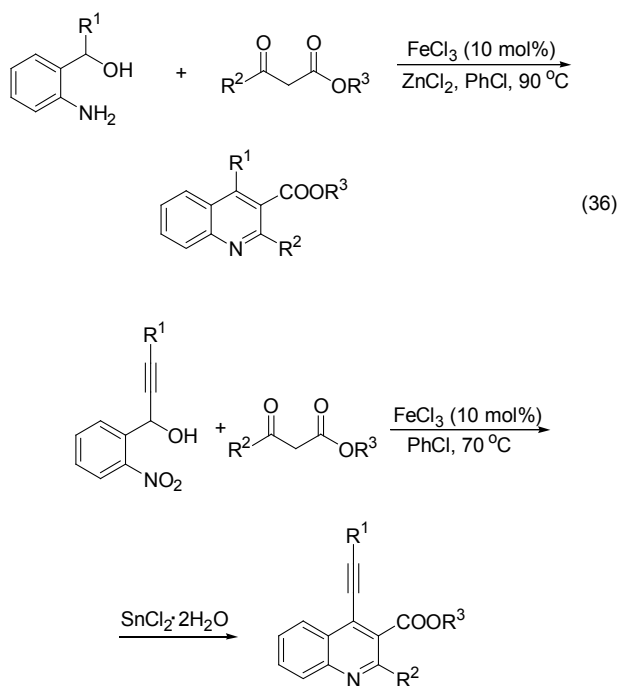
X = NPO, O; R¹, R² = H, Alkyl, Ar; R³ = H, Ac

Chang 等^[64]应用 FeCl_3 催化 3-烷氧基亚胺-2-芳基烷肟的分子内杂环化, 合成各种功能化 *N*-烷氧基吡啶-3-甲腈衍生物, 报道了一种不同的合成路线(Scheme 11). 此方法从烷基醚肟合成吡啶, 但没有 N—O 键的断裂, 补充了最近描述的通过 α -芳酮肟环化脱水合成吡啶的方法.



Scheme 11

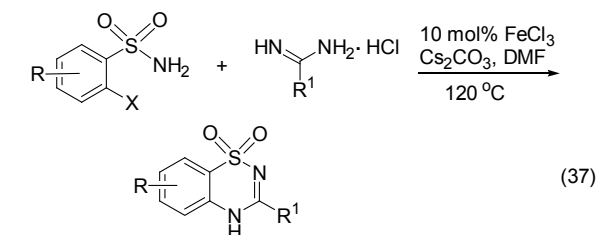
Wang 等^[19]采用铁催化 2-氨基芳醇与 β -酮酸酯反应合成 3-喹啉羧酸酯, 具有较高的产率, 反应经历苯基化/炔丙基化-环化过程(Eq. 36). 4-炔基 3-喹啉羧酸酯通常采用 Sonogashira 反应合成, 而此研究中通过 2-硝基苯炔丙与 β -酮酸酯的炔丙基化环化反应, 采用路易斯酸 (FeCl_3 , SnCl_2) 催化, 成功构建了喹啉骨架(Scheme 12).



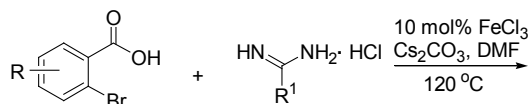
Scheme 12

Fu 等^[65]采用 2-卤代苯磺胺、2-溴苯甲酸及盐酸胍为原料, FeCl_3 作为催化剂, 不添加配体或添加剂, 串联合成了 1,2,4-苯并噻二嗪-1,1-二氧及喹啉酮衍生物(Eqs. 37, 38), 从而构建药物及组合化学中多种生物活性的分子, 对合成不同含氮杂环有实际的应用.

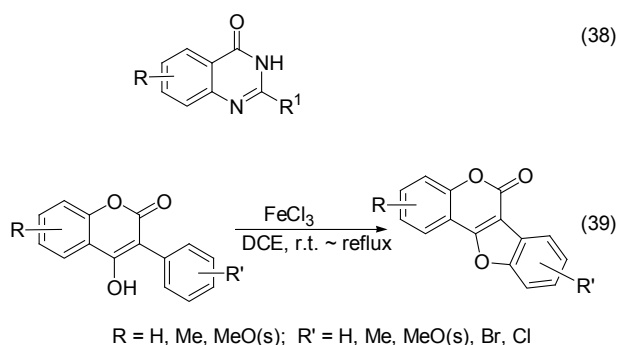
Du 等^[66]报道了一种以 FeCl_3 为催化剂, 通过 4-羟基-3-芳基香豆素化合物直接分子内氧化合成多种以 coumestan 结构为母核的化合物的简洁方法(Eq. 39), 该反应为在 FeCl_3 的促进下的自由基反应历程.



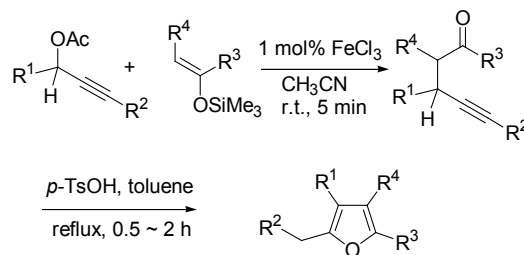
(37)



(38)

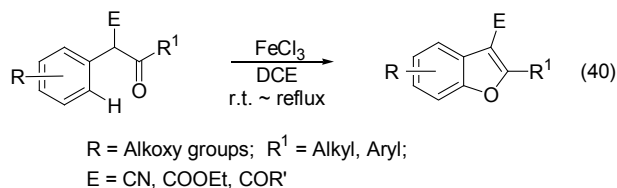


Zhan 等^[67]在研究中发现, 炔丙醇类化合物在 FeCl_3 的催化下, 室温下可以顺利的与 1,3-二羟基化合物反应, 高产率的得到四取代的呋喃环化合物(Scheme 13).



Scheme 13

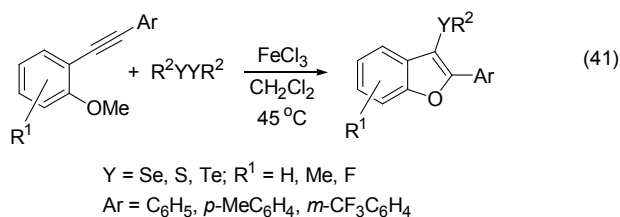
Du 等^[68]报道了一种通过 FeCl_3 催化的富电子 α -芳基酮分子内环化合成不同的 3-功能化苯并呋喃衍生物的方法(Eq. 40). 此反应通过直接氧化形成芳香 C—O 键构建苯并呋喃环, 反应物苯环上烷氧基取代对环化反应的有效发生是至关重要的.



(40)

Zeni 等^[69]报道了一种在 FeCl_3 作用下 2-炔基苯甲醚发生分子内环化, 合成 3-氧-苯并呋喃的方法(Eq. 41).

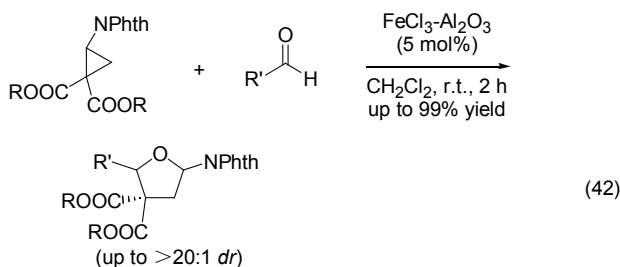
研究表明, 反应路径对苯甲醚芳环上的取代基不敏感, 反应依赖于与芳环取代基在一起的联硒化物的硒原子的电子效应。



4.3 环加成反应

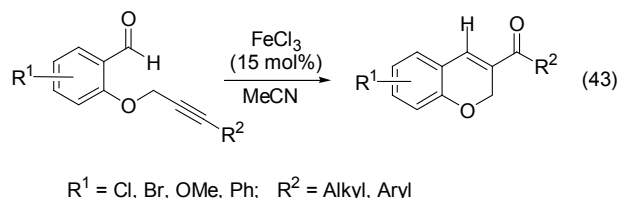
4.3.1 [3+2]环加成反应

Waser 等^[20]报道了氨基环丙烷与醛的[3+2]环化反应的第一个方法(Eq. 42), 此反应以 FeCl₃-Al₂O₃ 复合物为催化剂, 产率达 99%且有高的顺式选择性(>20:1), 并表现出立体选择性。



4.3.2 [2+2]环加成反应

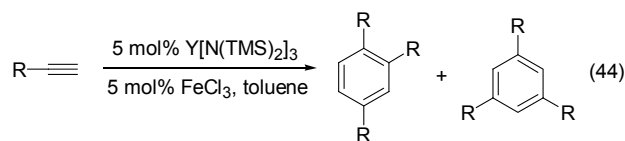
Jana 等^[70]开发了一种 FeCl₃ 催化的分子内炔-醛置换方法, 以水杨醛炔基醚衍生物为原料, 在实验室合成功能化的 2*H*-苯并吡喃(Eq. 43)。该反应通过[2+2]环加成与[2+2]环裂, 区域选择性生成产物。其它官能团, 如甲氧基、氟、氯、溴以及苯基等, 在此反应条件下都能进行反应。该方法可以在苯并吡喃单元上引入羰基, 对合成具有生物活性和光化学活性的分子将是一个有用的工具。



4.3.3 [2+2+2]三聚环化

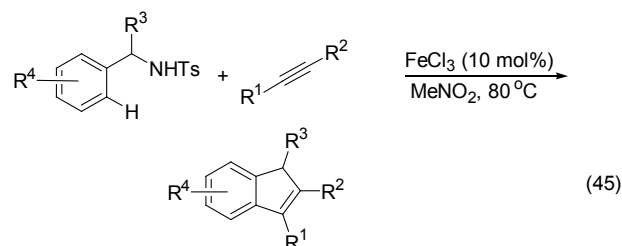
催化炔烃[2+2+2]三聚环化是合成高度取代或环状苯的一个有价值的方法。Zhou 等^[21]以 Y[N(TMS)₂]₃/FeCl₃ 双金属催化剂体系有效催化末端炔烃三聚环化(Eq. 44), 而单独的三价铁或三价镧系金属催化剂不能催化此反应。芳烃和直链炔烃均能被此催化系统所催

化。

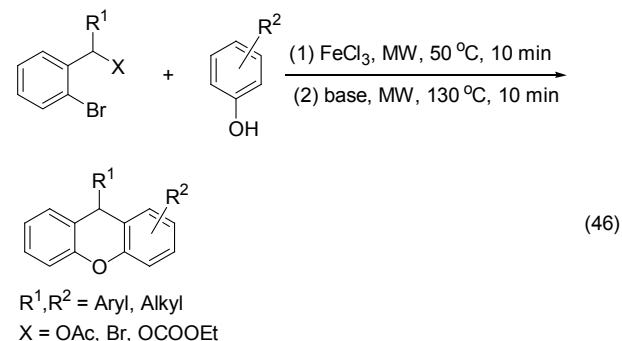


4.5 其它环化反应

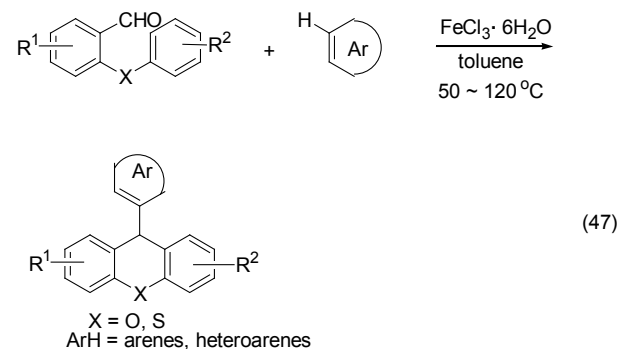
Tian 等^[71]研究表明, 在 10 mol% 的 FeCl₃ 存在下, 不同的 *N*-苄基磺胺可与炔烃、炔基羰基化合物、炔基硫化物或炔基卤代物顺利反应, 合成各种功能化茚衍生物, 而且具有极高的区域选择性(Eq. 45)。



Li 等^[72]报道了一种有效酚类化合物的苄基化-环化方法。在 FeCl₃ 催化及 MW 照射下, 高产率地得到 9-芳基及 9-烷基氧杂茚衍生物(Eq. 46)。乙酸苄酯、苄基溴以及苄基碳酸酯都是合适的苄基化试剂。



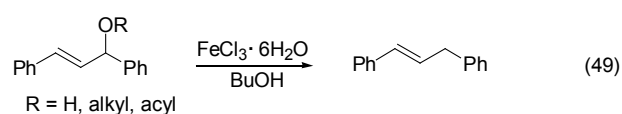
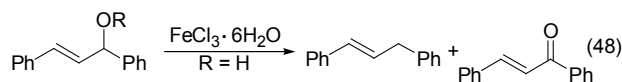
Li 等^[73]通过 FeCl₃ 催化 2-芳基氧苯甲醛与富电子的芳烃反应(Eq. 47), 一锅法合成了多取代氧杂茚衍生物, 此方法具有较高的选择性。



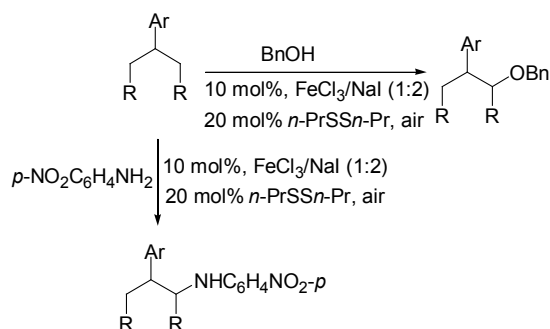
5 氧化与还原反应

在有机反应中, 催化氧化反应的催化剂主要有, 非金属催化剂和金属催化剂(主要为过渡金属络合物), 在温和的条件下选择性氧化烷烃仍然是一个挑战。

Zhou 等^[74]研究表明, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 可高效催化烯丙醇转化为烯醛和 α, β -不饱和酮(Eqs. 48, 49), 而且用苯甲醇作为还原剂, 具有较高选择性。与依赖于外来还原试剂的传统方法相比, 此方法简单经济, 具有有很大的潜力与竞争性。



Shi 等^[22]用 FeCl_3/NaI 作为催化剂, 4-硝基苯胺和 BnOH 作为亲核试剂, 催化量的二硫化物及空气为氧化剂, 氧化芳烯的正烯丙基 $\text{C}-\text{H}$ 键, 生成相应的烯丙醚和胺(Scheme 14)。此反应具有较高选择性及 E/Z 比, FeCl_3 既是路易斯酸催化剂又是氧化剂, 为正烯丙基 $\text{C}-\text{H}$ 的氧化提供了一种新的方法。



Scheme 14

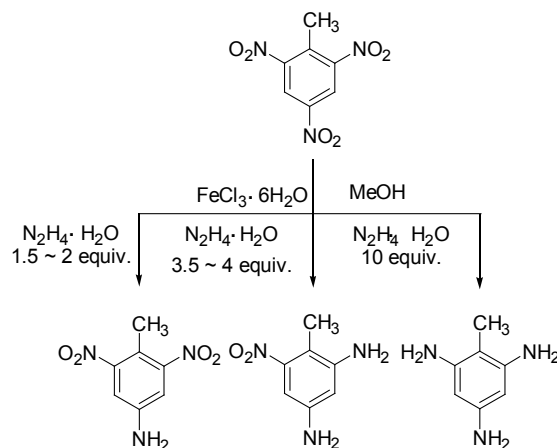
此外, Shevelev 等^[75]报道, 在 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作催化剂, 在联氨水合物和活性炭存在下, 可以选择性地还原 2,4,6-三硝基甲苯上的硝基(Scheme 15)。

6 多组分反应

多组分反应(multicomponent reaction, MCR)是指三个或更多的起始化合物以“一锅煮”(one pot procedure)的反应方式形成一个包含所有组分主要结构片段的新的化合物的过程。十分接近理想合成的概念, 具有高活性、高选择性、高收敛性、高原子经济性、高探索能量和易操作性的特点^[76]。

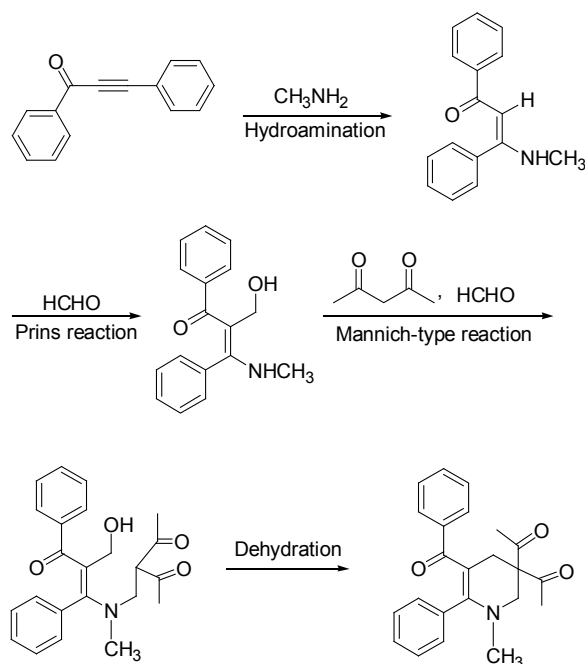
6.1 多米诺(domino)反应

Jiang 等^[15]在 L -脯氨酸催化或 L -脯氨酸/ FeCl_3 协同



Scheme 15

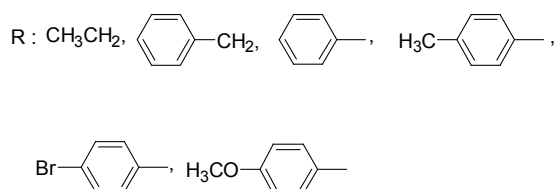
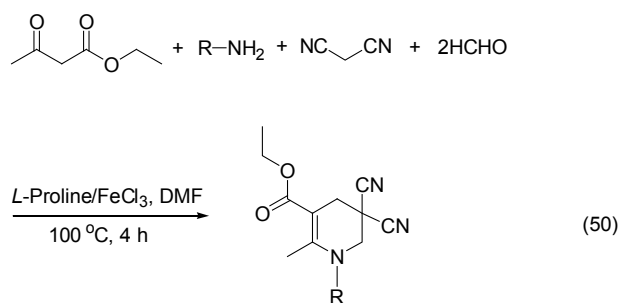
催化下, 通过一锅法多组分反应, 合成了多功能化的 1,2,3,4-四氢吡啶, 并获得较高的产率, 但反应物仅限于芳香酮和脂肪胺。此 MCR 主要涉及到: 两组分氢胺化反应、两组分 prins 反应、三组分 Mannich 类型反应以及分子内脱氢环化过程(Scheme 16)。此外, Jiang 等还以乙酰乙酸乙酯、胺、丙二腈、甲醛为反应物, 通过 L -脯氨酸/ FeCl_3 协同催化五组分 domino 反应, 获得了一系列的 1,2,3,4-四氢吡啶衍生物(Eq. 50)。此反应在无 FeCl_3 时不进行, 无 L -脯氨酸时反应产率降低。



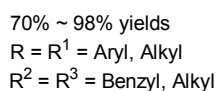
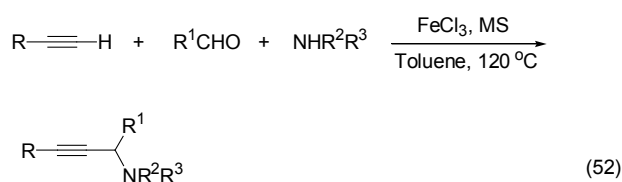
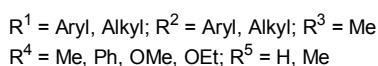
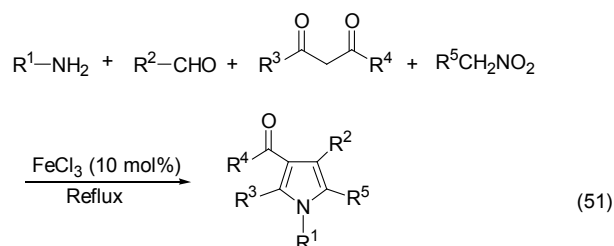
Scheme 16

6.2 多组分偶联反应

一锅法进行多组分偶联反应, 是有机合成中从易得的原料制备复杂分子的高效的方法。Jana 等^[77]以 1,3-二羰基化合物、芳香醛、胺、硝基烷烃为反应原料, 通过

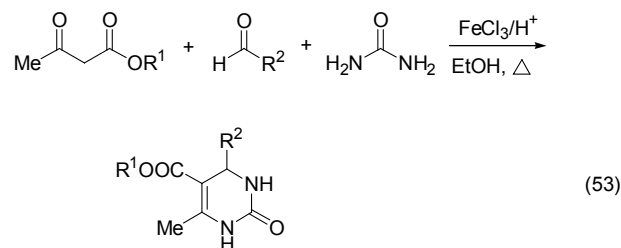


路易斯酸(FeCl_3)催化的四组分一锅法偶联成功能化的吡咯衍生物(Eq. 51). 此反应在吡咯分子骨架上直接引入了羰基, 多种官能团得以保存, 具有较高的选择性与收率, 此反应适用于以芳香或脂族胺, 芳香或脂肪醛, β -二酮和 β -二酮酯以及硝基烷基化合物. 此外, Wang 等^[78]研究了铁催化下且无配体的一锅法进行醛、炔烃和胺三组分偶联反应(Eq. 52), 同样获得了较高的收率.



6.3 Biginelli 反应

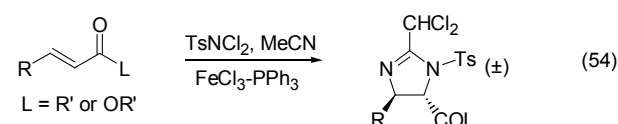
本课题组^[79]以 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作为催化剂, 采用一锅法进行 β -酮酸酯、芳香醛、脲(物质的量的比为 1:1:1.5)在无水乙醇中的环化缩合反应, 合成了 3,4-二氢嘧啶-2-酮衍生物(Eq. 53), 改进了传统的盐酸催化的 Biginelli 反应, 大大缩短了反应时间, 操作简便、收率较经典的 Biginelli 反应收率提高 20%~50%, 特别对脂肪醛, 产率有较明显的提高.



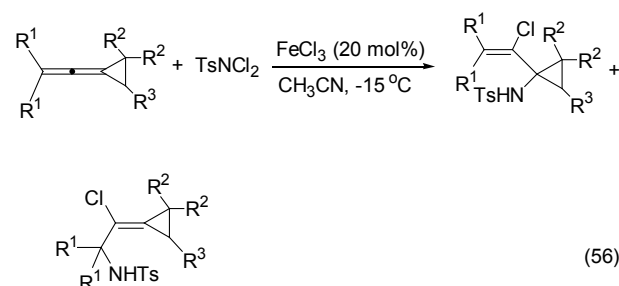
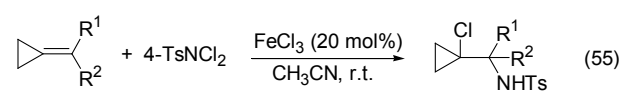
7 其它反应

7.1 氨基相关反应

$\text{FeCl}_3\text{-PPh}_3$ 的络合物有效催化缺电子烯烃的亲电双胺化反应. Li 等^[16]采用 $\text{FeCl}_3\text{-PPh}_3$ 催化作为催化剂, N,N -二氯对甲苯磺酰胺(TsNCl_2)和乙腈作为氮源, 在室温下进行 α,β -不饱和羧酸酯及酮的亲电双胺化反应(Eq. 54), 产率、区域及立体选择性均得到了提高.



Shi 等^[80]使用 FeCl_3 (20 mol%) 作为路易斯酸催化剂, 以乙腈为溶剂, 在温和条件下, 进行亚甲基环丙烷(MCPs)和亚乙烯基环丙烷(VCPs)的氨卤化反应(Eqs. 55, 56), X 射线结构分析表明立体选择性由吡啶鎓离子机制引发.

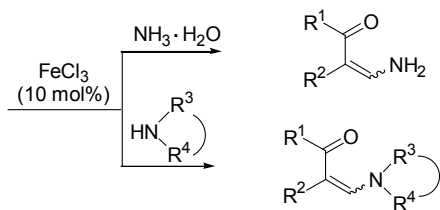
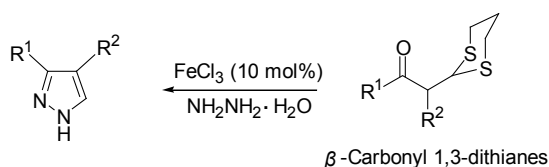
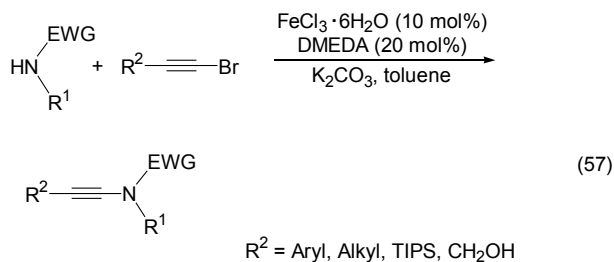


Zhang 等^[17]以 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为催化剂高效催化炔基溴代物与 N -亲核试剂进行偶联制备 ynamides (Eq. 57). 该反应中 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 N,N' -二甲基乙二胺(DMEDA)形成的络合物催化 C(sp)—N 键的直接形成.

Bi 等^[81]发展了一种新型的铁催化的 β -羰基-1,3-二硫杂环己烷与各种胺包括氨、伯胺、仲胺以及水合肼的氨解反应的方法, 合成出了立体构型确定的 β -脲胺酮与 3,4-二取代吡唑并得到较高的产率(Scheme 17).

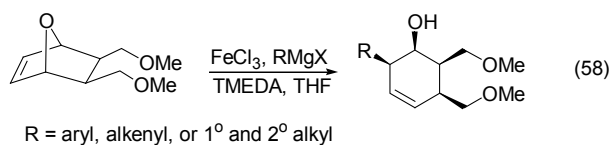
7.3 裂解反应

Nakamura 等^[82]在催化量的三氯化铁及化学计量的

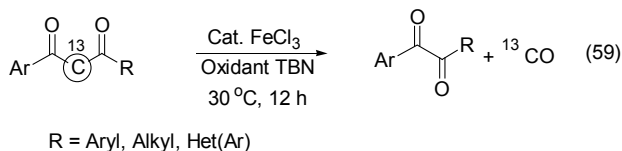


Scheme 17

TMEDA 存在下, 使用格氏试剂进行[2.2.1]或[3.2.1] 氧杂双环烯烃的芳基及烯基还原开环反应(Eq. 58), 得到高度取代的 3-环己烯-1-醇或 3-环庚烯-1-醇, 产率高而且区域和立体选择性好。



Zhang 等^[83]以叔丁基亚硝酸盐(TBN)作为氧化剂, 在无溶剂条件下, 通过 FeCl_3 催化 1,3-二酮选择性 C—C 键裂解快速有效的制备 1,2-二酮(Eq. 59)。

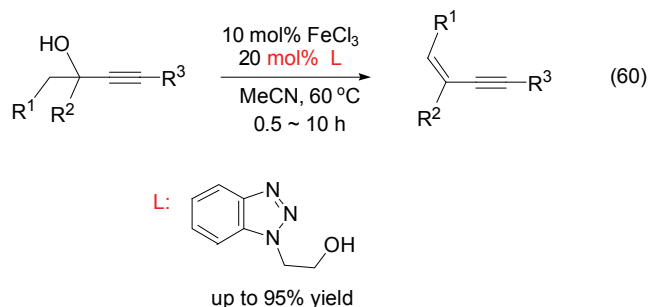


7.4 脱水反应

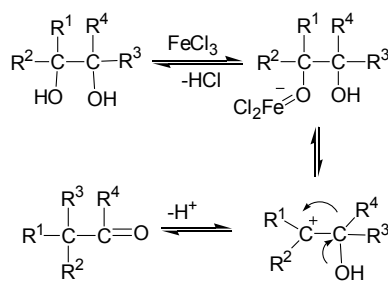
Shi 等^[84]采用 FeCl_3 催化的炔丙醇脱水合成共轭烯炔, 并添加 1,2,3-三唑促进反应, 得到了较高产率, 而且具有很高的立体选择性(只有 *Z* 型异构体)见 Eq. 60, 其研究表明 1,2,3-三唑是铁离子催化剂的独特的配体。

7.5 重排反应

Pinacol 重排反应常用催化剂为无机强酸如 H_2SO_4 ,



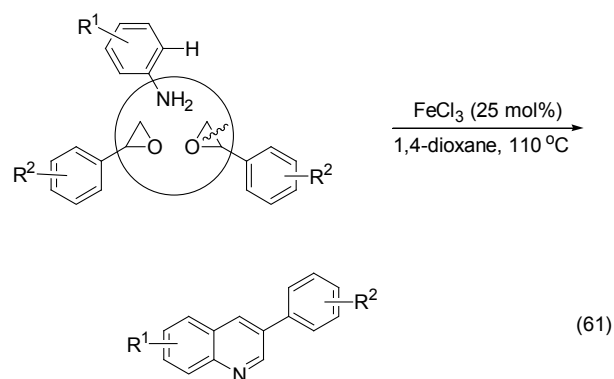
近年来有报道采用 AlCl_3 为催化剂, Pinacol 重排反应顺利进行, 但反应时间长, 产率不高. 边延江等^[85]通过微波辐射, 以 FeCl_3 为催化剂进行无溶剂条件下的 Pinacol 重排反应(Scheme 18), 1 min 产率达 86%~96%。



Scheme 18

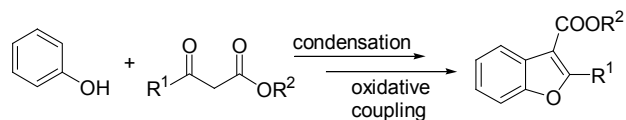
7.6 串联反应

Wang 等^[86]以 FeCl_3 为催化剂, 通过苯胺与苯乙烯氧化物的串联反应合成喹啉衍生物并取得较高的收率(Eq. 61), 该反应通过 C—C 键的裂解与 C—H 键的活化而进行, 其中利用 FeCl_3 作为反应的催化剂, 对于从简单稳定易得的原料及试剂合成各种 3-芳基喹啉衍生物是十分适用的, 但此反应的反应机理目前尚不清楚。



Li 等^[87]报道了一种新型的在 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与叔丁氧基过氧化物的催化下, 苯酚衍生物与 β -酮酯反应合成多取代苯并呋喃的方法, 产率较高, 而且具有化学专一性与区域专一性. 此合成分为氧化偶联与缩合两步,

而这两步反应那个先进行, 尚未确定(Scheme 19). 铁催化的有两种催化行为, 即, 过渡金属催化氧化偶联, 路易斯酸催化缩合反应. 此外, FeCl_3 形成水合物, 对完成此转化相当重要, 水、各种醇与质子酸都可以加速此反应.



Scheme 19

8 结论与展望

本文对近年来 FeCl_3 催化的有机反应的研究进展做了全面综述. 从报道的许多成功例子来看, 与贵金属催化剂以及其它具有毒性的过渡金属催化剂相比, 铁催化的有机反应的研究已经取得了很大的突破. 铁催化剂, 具有价格低, 毒性小, 对环境友好等优点, 发展铁催化的有机合成反应具有潜在的理论价值和工业应用价值. FeCl_3 是一种可以方便获得的 Lewis 酸, 已被广泛用于催化各种有机反应, 获得了很好的效果. 近年来, 铁催化剂广泛应用于加成、取代、催化氧化、偶联、成环、聚合、多组分反应等反应. 这些研究成果构成了一个具有前景的新研究领域的基础. 铁催化剂的众多优势使其极具吸引力, 尤其是对于大规模的应用, 铁催化剂定会成为有机合成中一个更加强大的工具.

References

- [1] Bolm, C.; Legros, J.; Pailh, J. L.; Zani, L. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6217.
- [2] Liu, L.-X. *Curr. Org. Chem.* **2010**, *14*, 1099.
- [3] Chari, M. A.; Syamasundar, K. *Catal. Commun.* **2005**, *6*, 67.
- [4] Liu, C.-S.; Zhou, H.-X.; He, M.; Luo, G.-X. *J. Liaoning Univ. Petroleum Chem. Technol.* **2005**, *25*, 17 (in Chinese). (刘春生, 周海霞, 何淼, 罗根祥, 辽宁石油化工大学学报, **2005**, *25*, 17.)
- [5] Li, S.-J.; Zhang, X.-M. *Anhui Chem. Ind.* **2006**, *3*, 17 (in Chinese). (黎少君, 张雪梅, 安徽化工, **2006**, *3*, 17.)
- [6] Xie, B.; Chen, F.-E. *Chin. J. Med. Chem.* **2008**, *18*, 109 (in Chinese). (谢斌, 陈芬儿, 中国药物化学杂志, **2008**, *18*, 109.)
- [7] Li, Y.-Q. *Chin. J. Org. Chem.* **2001**, *21*, 211 (in Chinese). (李毅群, 有机化学, **2001**, *21*, 211.)
- [8] Yan, D.-M.; Liao, S.-G.; Sun, S.-D. *J. Jilin Normal Univ. (Nat. Sci. Ed.)* **2005**, *2*, 34 (in Chinese). (严德明, 廖世国, 孙顺丹, 吉林师范大学学报(自然科学版), **2005**, *2*, 34.)
- [9] He, M.; Zhou, H.-X.; Liu, C.-S.; Luo, G.-X. *Chin. J. Appl. Chem.* **2006**, *23*, 343 (in Chinese). (何淼, 周海霞, 刘春生, 罗根祥, 应用化学, **2006**, *23*, 343.)
- [10] Humbeck, J. F. V.; Simonovich, S. P.; Knowles, R. R.; MacMillan, D. W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10012.
- [11] Bonnamour, J.; Bolm, C. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2665.
- [12] Hatakeyama, T.; Nakagawa, N.; Nakamura, M. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4496.
- [13] Carril, M.; Correa, A.; Bolm, C. *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4940.
- [14] Liu, W.; Lei, A.-W. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 610.
- [15] Jiang, H.-F.; Li, J.-H.; Chen, Z.-W. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 9721.
- [16] Wei, H.-X.; Kim, S. H.; Li, G.-G. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 4777.
- [17] Yao, B.-B.; Liang, Z.-J.; Niu, T.-M.; Zhang, Y.-H. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 4630.
- [18] Maeda, S.; Horikawa, N.; Obora, Y.; Ishii, Y. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 9558.
- [19] Fan, J.-M.; Wan, C.-F.; Sun, G.-J.; Wang, Z.-Y. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 8608.
- [20] Benfatti, F.; Nanteuil, F.; Waser, J. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 386.
- [21] Bu, X.-L.; Zhang, Z.-X.; Zhou, X.-G. *Organometallics* **2010**, *29*, 3530.
- [22] Huang, D.-S.; Wang, H.-N.; Xue, F.-Z.; Shi, Y.-A. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 7269.
- [23] Saino, N.; Kogure, D.; Okamoto, S. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3065.
- [24] Marquié, J.; Laporterie, A.; Dubac, J. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 421.
- [25] Li, H.-J.; Li, W.-J.; Li, Z.-P. *Chem. Commun.* **2009**, 3264.
- [26] Duan, Z.; Xuan, X.-J.; Wu, Y.-J. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 5157.
- [27] Zou, T.; Pi, S.-S.; Li, J.-H. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 453.
- [28] Asthalter, T.; Rajagopalan, S.; Kauf, T.; Rabe, V.; Christoffers, J. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 11514.
- [29] Christoffers, J.; Mann, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 2752.
- [30] Kischel, J.; Jovel, I.; Mertins, K.; Zapf, A.; Beller, M. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 19.
- [31] Li, R.-S.; Wang, S. R.; Lu, W.-J. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2219.
- [32] Li, Z.-F.; Yang, C.-J.; Zheng, H.-F.; Qiu, H.-Y.; Lai, G.-Q. *Chin. J. Org. Chem.* **2009**, *29*, 403 (in Chinese). (李志芳, 杨成军, 郑红芳, 邱化玉, 来国桥, 有机化学, **2009**, *29*, 403.)
- [33] Thirupathi, P.; Kim, S. S. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 5240.
- [34] Jana, U.; Maiti, S.; Biswas, S. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 7160.
- [35] Sheng, C.-J.; Li, Z.-F.; Yang, C.-J.; Lai, G.-Q.; Qiu, H.-Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2008**, *28*, 515 (in Chinese). (盛春芳, 李志芳, 杨成军, 来国桥, 邱化玉, 有机化学, **2008**, *28*, 515.)
- [36] Zhan, Z.-P.; Yu, J.-L.; Liu, H.-J.; Cui, Y.-Y.; Yang, R.-F.; Yang, W.-Z.; Li, J.-P. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 8298.
- [37] Yan, W.-M.; Wang, Q.-Y.; Chen, Y.-F.; Petersen, J. L.; Shi, X.-D. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3308.
- [38] Mantri, K.; Nakamura, R.; Komura, K.; Sugi, Y. *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 1502.
- [39] Ieda, N.; Mantri, K.; Miyata, Y.; Ozaki, A.; Komura, K.; Sugi, Y. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 8631.
- [40] He, Z.-L. *The Principle of the Hard and Soft Acid/Base in Organic Chemistry*, Science Press, Beijing, **1987**, pp. 10~13 (in Chinese). (何志乐, 有机化学中的软硬酸碱原理, 科学出版社, 北京, **1987**, pp. 10~13.)
- [41] Liu, Z.-Q.; Zhang, Y.-X.; Zhao, L.-X.; Li, Z.-J.; Wang, J.-T.; Li, H.-J.; Wu, L.-M. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2208.
- [42] Ito, S.; Fujiwara, Y.-I.; Nakamura, E.; Nakamura, M. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4306.
- [43] Noda, D.; Sunada, Y.; Hatakeyama, T.; Nakamura, M.; Nagashima, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6078.
- [44] Chinchilla, R.; Nájera, C. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 874.
- [45] Jana, U.; Biswas, S.; Maiti, S. *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, *2008*, 5798.
- [46] Hatakeyama, T.; Yoshimoto, Y.; Gabriel, T.; Nakamura, M. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 5341.
- [47] Gøgsig, T. M.; Lindhardt, A. T.; Skrydstrup, T. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4886.

- [48] Tran, L. D.; Daugulis, O. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4277.
- [49] Hamze, A.; Brion, J. D.; Alami, M. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2782.
- [50] Liu, W.; Cao, H.; Lei, A.-W. *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2048.
- [51] Chandrasekharam, M.; Chiranjeevi, B.; Gupta, K. S. V.; Sridhar, B. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 10229.
- [52] Bica, K.; Gaertner, P. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 733.
- [53] Hatakeyama, T.; Nakamura, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9844.
- [54] Cahiez, G.; Chaboche, C.; Betzer, F. M.; Ahr, M. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1943.
- [55] Wang, K.-L.; Lü, M.-Y.; Yu, A.; Zhu, X.-Q.; Wang, Q.-M. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 935.
- [56] Shirakawa, E.; Uchiyama, E.; Hayashi, T. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 25.
- [57] Kumaraswamy, G.; Murthy, A. N.; Pitchaiah, A. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 3916.
- [58] Carballo, R. M.; Purino, M.; Ramírez, M. A.; Martín, V. S.; Padrón, J. I. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 5334.
- [59] Huang, W.; Zheng, P.-Z.; Zhang, Z.-X.; Liu, R.-T.; Chen, Z.-X.; Zhou, X.-G. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 6845.
- [60] Chan, L.-Y.; Kim, S.; Park, Y.; Lee, P. H. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 5239.
- [61] Taniguchi, T.; Goto, N.; Nishibata, A.; Ishibashi, H. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 112.
- [62] Yang, L.; Lei, C.-H.; Wang, D.-X.; Huang, Z.-T.; Wang, M.-X. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3918.
- [63] Guérinot, A.; Muns, A. S.; Gnam, G.; Bensoussan, C.; Reymond, S.; Cossy, J. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1808.
- [64] Du, Y.-F.; Chang, J.-B.; Reiner, J.; Zhao, K. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 2007.
- [65] Yang, D.-S.; Fu, H.; Hu, L.-M.; Jiang, Y.-Y.; Zhao, Y.-F. *J. Comb. Chem.* **2009**, *11*, 653.
- [66] Tang, L.-N.; Pang, Y.-L.; Yan, Q.; Shi, L.-Q.; Huang, J.-H.; Du, Y.-F.; Zhao, K. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 2744.
- [67] Zhan, Z.-P.; Cai, X.-B.; Wang, S.-P.; Yu, J.-L.; Liu, H.-J.; Cui, Y.-Y. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 9838.
- [68] Liang, Z.-D.; Hou, W.-Z.; Du, Y.-F.; Zhang, Y.-L.; Pan, Y.; Mao, D.; Zhao, K. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4978.
- [69] Gay, R. M.; Manarin, F.; Schneider, C. C.; Barancelli, D. A.; Costa, M. D.; Zeni, G. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 5701.
- [70] Bera, K.; Sarkar, S.; Biswas, S.; Maiti, S.; Jana, U. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 3539.
- [71] Liu, C.-R.; Yang, F.-L.; Jin, Y.-Z.; Ma, X.-T.; Cheng, D.-J.; Li, N.; Tian, S.-K. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3832.
- [72] Xu, X.-B.; Xu, X.-L.; Li, H.-F.; Xie, X.; Li, Y.-Z. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 100.
- [73] Li, H.-F.; Yang, J.-Y.; Liu, Y.-H.; Li, Y.-Z. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 6797.
- [74] Wang, J.-L.; Huang, W.; Zhang, Z.-X.; Xiang, X.; Liu, R.-T.; Zhou, X.-G. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 3299.
- [75] Shevelev, S. A.; Shakhnes A. K.; Ugrak B. I.; Vorobéva, S. S. *Synth. Commun.* **2001**, *31*, 2557.
- [76] Dömling, A. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 17.
- [77] Maiti, S.; Biswas, S.; Jana, U. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 1674.
- [78] Li, P.-H.; Zhang, Y.-C.; Wang, L. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2045.
- [79] Lu, J.; Bai, Y.-J. *Synthesis* **2002**, 466.
- [80] Li, Q.-J.; Shi, M.; Timmons, C.; Li, G.-H. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 625.
- [81] Wang, Y.-M.; Bi, X.-H.; Li, W.-Q.; Li, D.-H.; Zhang, Q.; Liu, Q.; Ondon, B. S. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1722.
- [82] Nakamura, M.; Matsuo, K.; Inoue, T.; Nakamura, E. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1373.
- [83] Huang, L.-H.; Cheng, K.; Yao, B.-B.; Xie, Y.-J.; Zhang, Y.-H. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 5732.
- [84] Yan, W.-M.; Ye, X.-H.; Akhmedov, N. G.; Petersen, J. L.; Shi, X.-D. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2358.
- [85] Bian, Y.-J.; Jia, Z.-Q. *Chin. J. Org. Chem.* **2009**, *29*, 975 (in Chinese).
(边延江, 贾志强, 有机化学, **2009**, *29*, 975.)
- [86] Zhang, Y.-C.; Wang, M.; Li, P.-H.; Wang, L. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2206.
- [87] Guo, X.-W.; Yu, R.; Li, H.-J.; Li, Z.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17387.

(Qin, X.)