串联合成新型色烯-茛二酮类化合物

饶寅 刘美林 殷国栋*

(湖北师范学院化学化工学院 稀有金属化学湖北省协同创新中心 黄石 435002)

摘要 报道了一种合成新型色烯-茛二酮类化合物 **3** 的方法. 该反应以简单易得的 2-羟基查尔酮(**1**)和 1,3-茛二酮(**2**)为原料, 以甲苯为溶剂在无催化剂条件下进行反应. 所有化合物的结构都通过了 ^1H NMR, ^{13}C NMR, IR 和 HRMS 的表征. 该反应的可能机理为分子间迈克尔加成/分子内环化/氧化的串联过程. 目标产物 **3a~3h** 的紫外最大吸收波长在 464~482 nm 之间.

关键词 色烯; 1,3-茛二酮; 2-羟基查尔酮; 串联反应

Domino Synthesis of Novel Chromene-Indanedione Derivatives

Rao, Yin Liu, Meilin Yin, Guodong*

(Hubei Collaborative Innovation Center for Rare Metal Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Hubei Normal University, Huangshi 435002)

Abstract A simple method for the synthesis of novel chromene-indanedione derivatives (**3**) has been developed by the reaction of 2-hydroxychalcones (**1**) with 1,3-indanedione (**2**) in reflux toluene under catalyst-free conditions. All the compounds were characterized by means of ^1H NMR, ^{13}C NMR, IR and HRMS. This reaction probably underwent a domino Michael addition/cyclization/oxidation process. The UV-Vis spectroscopy indicated that the maximum absorption wavelengths of the products **3a~3h** were at the range of 464~482 nm.

Keywords chromene; 1,3-indanedione; 2-hydroxychalcones; domino reaction

1,3-茛二酮分子中含有 1 个活泼亚甲基和两个强吸电子的羰基, 且其中 1 个羰基容易发生烯醇异构化, 正是由于这种结构上的多样性使之被广泛地应用于有机合成化学和药物化学领域^[1~4]. 如 Phenindione, Anisindione 和 Chlorophacinone 就是含有 1,3-茛二酮结构片段的药物^[5]. 文献报道杯[4]吡咯和香豆素衍生的 1,3-茛二酮可以作为荧光分子探针来检测氰基负离子, 其主要是利用分子间的迈克尔加成反应将碳碳双键转化为单键来破坏分子的共轭性^[6~8]. 另外, 一些芳基亚甲基-1,3-茛二酮也是光致变色、有机发光和有机染料等功能材料中的结构单元^[9~11]. 然而, 在所有这些文献报道的引入茛二酮合成方法中, 都是通过醛羰基和 1,3-茛二酮的活泼亚甲基之间的 Knoevenagel 缩合反应得到^[12,13]. 众所周知, 色烯(苯并吡喃)也是一类重要的杂环化合物^[14~16], 很多具有生物活性的分子和天然产物中都含

有这个结构片段^[17]. 据文献调研, 色烯-茛二酮类化合物还没有文献报道. 我们最近发现一种以 2-羟基查尔酮^[18~20]和六元环状的 1,3-二酮(或萘酚/取代苯酚)高立体选择性地合成 2,8-二氧杂双环[3.3.1]壬烷的新方法, 该反应历经一个迈克尔加成/双环化的反应过程^[21,22]. 作为该工作的拓展, 本文报道了以 2-羟基查尔酮和 1,3-茛二酮为原料, 在无催化剂的条件下通过分子间迈克尔加成/分子内环化/氧化反应串联合成新型的色烯-茛二酮类化合物.

1 结果与讨论

首先, 我们尝试以 2-羟基查尔酮(**1a**, 0.5 mmol)和 1,3-茛二酮(**2**, 0.5 mmol)在变化的条件下反应, 并发现在甲苯中回流反应 12 h 后反应原料消失, 分离得到了红色的固体 2-(2-苯基-苯并吡喃-4-亚基)-1H-茛-1,3(2H)-

* E-mail: gdyin_hbnu@163.com; gdyin@hbnu.edu.cn

Received August 27, 2014; revised October 24, 2014; published online November 7, 2014.

Project supported by the Educational Commission of Hubei Province (No. D20142501) and the National Natural Science Foundation of China (No. 21102042).

湖北省教育厅重点项目基金(No. D20142501)和国家自然科学基金(No. 21102042)资助项目.

二酮(**3a**), 产率为 67%(表 1), 其结构通过了 ^1H NMR, ^{13}C NMR, IR 和 HRMS 的表征. ^1H NMR 显示化合物 **3a** 在 δ 9.35 处有一个单峰, 归属为色烯环上 3-位的氢质子. 该烯氢的化学位移出现在较低场, 可能是由于存在分子内的 C—H $\cdots$ O 氢键相互作用, 使其化学位移值较一般烯氢大^[23,24]. 另外, ^{13}C NMR 谱显示化学位移分别在 δ 192.6 和 190.0 有两个共振信号, 归属为茛二酮中两个特征的羰基, 且共振信号在 δ 192.6 是形成分子内氢键的羰基. 另外发现在甲苯中降低反应温度会导致产率的明显下降, 在其它溶剂如 MeCN, 1,2-二氯乙烷(DCE), DMF, DMSO, *n*-BuOH, *t*-BuOH, *n*-PrOH, *i*-PrOH, EtOH 和 MeOH 中反应, 产物 **3a** 可以 35%~54%的产率得到. 若该反应在敞开的体系中以甲苯为溶剂进行反应时, 产物 **3a** 的收率可以提高至 70%.

表 1 合成化合物 **3a** 的反应条件的筛选和优化^a

Table 1 Optimization of the reaction conditions for the synthesis of **3a**

Entry	Solvent	Temperature/°C	Yield ^b /%
1	Toluene	Reflux	67
2	Toluene	80	36
3	MeCN	Reflux	50
4	DCE	Reflux	40
5	DMF	110	51
6	DMSO	110	50
7	<i>n</i> -BuOH	Reflux	54
8	<i>t</i> -BuOH	Reflux	45
9	<i>n</i> -PrOH	Reflux	50
10	<i>i</i> -PrOH	Reflux	38
11	EtOH	Reflux	42
12	MeOH	Reflux	35
13	Toluene	Reflux	70 ^c

^a All reactions were performed with 2-hydroxychalcone (**1a**, 0.5 mmol) and 1,3-indanedione (**2**, 0.5 mmol) in an appropriate solvent (6 mL) for 12 h.

^b Isolated yield. ^c In an open reaction system.

为了拓展底物范围, 我们以不同取代的 2-羟基查尔酮与 1,3-茛二酮反应来考察该方法的普适性, 其中 2-羟基查尔酮参考文献方法合成^[25,26]. 如 Eq. 1 所示, 当底物 **1** 中 R^1 为氢原子, R^2 为苯环上连接给电子取代基甲氧基, 反应可以很顺利地进行, 并分别以 66%和 63%产率生成相应的产物 **3b** 和 **3c**. 我们期望合成一些含有卤原子的目标产物, 因为卤原子可以通过经典的偶联反应进一步

的转化为其它重要衍生物. 我们发现当苯环上连接有吸电子的氯原子和氟原子时, 相应的产物 **3d** 和 **3e** 分别以 72%和 67%的产率分离得到. 萘环和杂环(呋喃环和噻吩环)底物也适合这个反应, 并以 60%~66%产率生成相应的红色固体产物 **3f**~**3h**. 若底物中 R^2 为苯环, R^1 分别为 4-位甲氧基、5-位溴原子和 5-位氯原子, 相应的产物 **3i**~**3k** 也可以 68%~71%的产率得到. 目标产物 **3a**~**3k** 中色烯环上 H-3 的化学位移的范围为 δ 9.10~9.47, 两个羰基的化学位移值也如表 2 所示.

- 3a:** $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$, 70%
3b: $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$, 66%
3c: $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = 3,4\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3$, 63%
3d: $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$, 72%
3e: $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = 4\text{-FC}_6\text{H}_4$, 67%
3f: $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = 2\text{-Naph}$, 62%
3g: $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = 2\text{-Furyl}$, 60%
3h: $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = 2\text{-Thienyl}$, 62%
3i: $\text{R}^1 = 4\text{-OMe}$, $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$, 68%
3j: $\text{R}^1 = 5\text{-Br}$, $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$, 70%
3k: $\text{R}^1 = 5\text{-Cl}$, $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$, 71%

表 2 化合物 **3a**~**3k** 特征化学位移和最大吸收波长

Table 2 Characteristic chemical shift and λ_{max} of compounds **3a**~**3k**.

Compd.	Chemical shift (δ)			$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$
	H-3	C=O (H-bond)	C=O	
3a	9.35	192.6	190.0	464
3b	9.25	192.7	190.1	476
3c	9.24	192.7	190.1	482
3d	9.29	192.6	189.9	466
3e	9.33	192.7	189.9	464
3f	9.47	192.7	190.0	474
3g	9.10	192.4	189.9	474
3h	9.16	192.5	189.9	480
3i	9.23	192.5	190.0	—
3j	9.39	192.6	189.9	—
3k	9.38	192.6	189.9	—

该反应的可能机理如 Scheme 1 所示. 首先, 在无催化剂的条件下, 2-羟基查尔酮(**1a**)和 1,3-茛二酮(**2**)通过分子间的迈克尔加成反应生成相应的中间体 **I**^[21,27], 再发生分子内的环化反应生成可能的半缩醛形式中间体 **II**^[28], 然后中间体 **II**脱水形成色烯环 **III**, 后者在空气氛围中很快发生脱氢氧化成更加稳定的共轭结构 **3a**.

图式 1 可能的反应机理

Scheme 1 The possible reaction mechanism

我们也选择化合物 **3a~3h** 来研究这些红色固体的光谱性质。紫外可见光谱显示这些化合物在 1.0×10^{-5} mol/L 的 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)溶液中的最大吸收波长在 464~482 nm。与化合物 **3a** 相比, 化合物 **3b**, **3c** 和 **3f** 的最大吸收波长出现 12~18 nm 的红移, 这可能归因于甲氧基和萘环的电子效应和共轭作用。苯环上连接氯原子和氟原子时并不明显影响该化合物的最大吸收波长。呋喃和噻吩环产物 **3g** 和 **3h** 的紫外最大吸收波长相比较于 **3a** 也有所增加, 其可能原因是五元杂环中未成对的 p-电子与碳碳双键之间存在共轭效应。然而, 遗憾的是这类化合物在溶液态和固态下都显示很弱的荧光(图 1)。

2 结论

本文报道了一种在无催化剂条件下有效地合成色烯-茚二酮类化合物 **3** 的方法, 它是以简单易得的 2-羟基查尔酮和 1,3-茚二酮为原料在甲苯中回流中得到。本文所合成的系列杂环分子均未见文献报道, 其结构通过了 ^1H NMR, ^{13}C NMR, IR 和 HRMS 的证实。这类化合物的烯氢质子的化学位移在明显的低场, 表明其存在分子内的六元环 C—H $\cdots$ O 氢键。该反应可能的机理为分子间迈克尔加成/分子内环化/氧化的串联过程。红色固体 **3a~3h** 的紫外最大吸收波长为在 464~482 nm 之间,

图 1 **3a~3h** 在 DMF 中的紫外可见光谱图(1.0×10^{-5} mol/L)
Figure 1 UV-Vis spectroscopy for **3a~3h** in DMF (1.0×10^{-5} mol/L)

在有机染料领域有潜在的应用价值。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

熔点采用泰克 X-4 型数字显示显微熔点仪测定, 温度未经校正; ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 采用 Bruker AV 300 型核磁共振仪测定, CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标; IR 采用 Nicolet 5700 型红外分光光度计测定(KBr 压片); HRMS 采用 Waters GCT Premier (ESI)或 Bruker UltrafleXtreme MALDI TOF/TOF[以 α -氰基-4-羟基肉桂酸(HCCA)为基质]型高分辨质谱仪测定; UV-Vis 采用 Hitachi U-3010 型分光光度计测定。

所用试剂均为市售分析纯, 未进一步纯化。所用有机溶剂在使用前均经过干燥并蒸馏提纯。

3.2 实验方法

目标化合物 **3** 的合成方法: 将 2-羟基查尔酮类化合物(**1**, 0.5 mmol)和 1,3-茚二酮(**2**, 0.5 mmol)加入装有回流冷凝管的 25 mL 烧瓶中, 再向其中加入无水甲苯(6 mL), 在敞开反应体系中回流。当反应物消失后(12 h, 用 TLC 监测), 将混合物冷却至室温。然后以石油醚和乙酸乙酯为洗脱剂(体积比为 30:1~100:1), 通过硅胶柱层析分离得到目标化合物 **3a~3k**, 其波谱数据如下:

2-(2-苯基-苯并吡喃-4-亚基)-1*H*-茚-1,3(2*H*)-二酮 (**3a**): 红色固体 123 mg, 产率 70%. m.p. 205~207 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 9.35 (s, 1H), 8.80 (dd, $J=1.4, 8.4$ Hz, 1H), 8.12~8.09 (m, 2H), 7.88~7.86 (m, 2H), 7.78~7.67 (m, 3H), 7.61~7.55 (m, 4H), 7.51~7.45 (m, 1H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 192.6, 190.0, 160.1, 154.9, 151.3, 140.4, 140.3, 134.3, 133.7, 133.6, 132.3, 131.9, 131.5, 129.1, 126.7, 124.4, 122.0, 121.6, 119.3, 117.7, 114.7, 106.2; IR (KBr) ν : 2359, 2026, 1652, 1611,

1501, 1448, 1386, 1289, 1101, 1002, 731, 616 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{O}_3$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 351.1016, found 351.1026.

2-[2-(4-甲氧基苯基)-苯并吡喃-4-亚基]-1*H*-茚-1,3(2*H*)-二酮(**3b**): 红色固体 126 mg, 产率 66%. m.p. 227~229 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 9.25 (s, 1H), 8.78 (dd, $J=1.4, 8.3$ Hz, 1H), 8.08~8.05 (m, 2H), 7.86~7.84 (m, 2H), 7.76~7.65 (m, 3H), 7.59~7.56 (m, 1H), 7.49~7.43 (m, 1H), 7.07~7.03 (m, 1H), 3.92 (s, 3H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 192.7, 190.0, 162.8, 160.5, 154.8, 151.8, 140.3, 134.1, 133.5, 133.4, 132.3, 128.6, 124.4, 123.7, 121.8, 121.4, 119.4, 117.6, 114.6, 113.8, 105.3, 55.6; IR (KBr) ν : 2026, 1645, 1602, 1560, 1487, 1446, 1388, 1310, 1256, 1177, 1140, 1010, 1014, 828, 732, 607 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{O}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 381.1121, found 381.1123.

2-[2-(3,4-二甲氧基苯基)-苯并吡喃-4-亚基]-1*H*-茚-1,3(2*H*)-二酮(**3c**): 红色固体 129 mg, 产率 63%. m.p. 229~231 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 9.24 (s, 1H), 8.76 (dd, $J=1.3, 8.4$ Hz, 1H), 7.87~7.84 (m, 2H), 7.77~7.66 (m, 4H), 7.60~7.54 (m, 2H), 7.49~7.44 (m, 1H), 7.02~6.99 (m, 1H), 4.05 (s, 3H), 3.99 (s, 3H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 192.7, 190.1, 160.4, 154.7, 152.6, 151.6, 149.3, 140.3, 134.1, 133.5, 132.3, 124.4, 124.0, 121.9, 121.4, 120.9, 119.3, 117.6, 113.9, 111.2, 108.9, 105.6, 56.2, 56.1; IR (KBr) ν : 2026, 1647, 1603, 1502, 1452, 1388, 1334, 1265, 1140, 1026, 863, 733, 612 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{O}_5$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 411.1227, found 411.1224.

2-[2-(4-氯苯基)-苯并吡喃-4-亚基]-1*H*-茚-1,3(2*H*)-二酮(**3d**): 红色固体 138 mg, 产率 72%. m.p. 215~217 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 9.33 (s, 1H), 8.79 (dd, $J=1.4, 8.3$ Hz, 1H), 8.04~8.01 (m, 2H), 7.88~7.86 (m, 2H), 7.78~7.68 (m, 3H), 7.59~7.45 (m, 4H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 192.7, 189.9, 158.7, 154.8, 150.9, 140.4, 140.3, 138.1, 134.4, 133.9, 133.7, 132.3, 130.0, 129.4, 127.8, 124.6, 122.1, 121.7, 119.2, 117.6, 115.0, 106.1; IR (KBr) ν : 3076, 1655, 1605, 1499, 1304, 1093, 1002, 825, 730, 602 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{ClO}_3$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 385.0626, found 385.0620.

2-[2-(4-氟苯基)-苯并吡喃-4-亚基]-1*H*-茚-1,3(2*H*)-二酮(**3e**): 红色固体 123 mg, 产率 67%. m.p. 212~215 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 9.29 (s, 1H), 8.79 (dd, $J=1.4, 8.3$ Hz, 1H), 8.12~8.06 (m, 2H), 7.89~7.84 (m, 2H), 7.78~7.66 (m, 3H), 7.59~7.57 (m, 1H),

7.50~7.45 (m, 1H), 7.24~7.21 (m, 1H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 192.6, 189.9, 164.9 (d, $J_{\text{C-F}}=252.6$ Hz), 158.9, 154.7, 151.0, 140.3 (d, $J_{\text{C-F}}=2.8$ Hz), 134.3, 133.8, 133.7, 132.3, 128.9 (d, $J_{\text{C-F}}=8.9$ Hz), 127.8, 127.7, 124.5, 122.0, 121.6, 119.2, 117.6, 116.4 (d, $J_{\text{C-F}}=21.9$ Hz), 114.8, 105.7; IR (KBr) ν : 2025, 1656, 1609, 1512, 1455, 1286, 1224, 1102, 1003, 833, 730, 609 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{FO}_3$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 369.0921, found 369.0927.

2-[2-(2-萘基)-苯并吡喃-4-亚基]-1*H*-茚-1,3(2*H*)-二酮(**3f**): 红色固体 124 mg, 产率 62%. m.p. 221~223 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 9.47 (s, 1H), 8.80 (dd, $J=1.3, 8.3$ Hz, 1H), 8.62 (s, 1H), 8.15~8.11 (m, 1H), 8.04~7.97 (m, 2H), 7.92~7.85 (m, 3H), 7.80~7.56 (m, 6H), 7.52~7.46 (m, 1H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 192.7, 190.0, 160.1, 154.9, 151.3, 140.4, 140.3, 134.8, 134.3, 133.7, 133.6, 133.0, 132.3, 129.2, 129.0, 128.6, 128.2, 127.8, 127.4, 127.1, 124.5, 122.8, 122.0, 121.6, 119.3, 117.7, 114.7, 106.6; IR (KBr) ν : 3057, 1655, 1604, 1502, 1456, 1300, 1131, 1003, 861, 732, 609 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{17}\text{O}_3$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 401.1172, found 401.1176.

2-[2-(2-呋喃基)-苯并吡喃-4-亚基]-1*H*-茚-1,3(2*H*)-二酮(**3g**): 红色固体 102 mg, 产率 60%. m.p. 209~211 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 9.10 (s, 1H), 8.72 (dd, $J=1.4, 8.3$ Hz, 1H), 7.88~7.85 (m, 2H), 7.75~7.67 (m, 4H), 7.53~7.42 (m, 2H), 7.23~7.21 (m, 1H), 6.65~6.64 (m, 1H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 192.3, 189.9, 154.1, 151.8, 150.6, 146.8, 146.4, 140.5, 140.4, 134.2, 133.7, 133.6, 132.4, 124.4, 122.0, 121.7, 119.3, 117.5, 114.9, 114.0, 112.9, 105.0; IR (KBr) ν : 1660, 1626, 1515, 1461, 1287, 1137, 1095, 1005, 871, 753, 609 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{O}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 341.0808, found 341.0809.

2-[2-(2-噻吩基)-苯并吡喃-4-亚基]-1*H*-茚-1,3(2*H*)-二酮(**3h**): 红色固体 110 mg, 产率 62%. m.p. 205~208 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 9.16 (s, 1H), 8.74 (dd, $J=1.4, 8.3$ Hz, 1H), 7.90~7.85 (m, 3H), 7.76~7.62 (m, 4H), 7.56~7.53 (m, 1H), 7.49~7.43 (m, 1H), 7.24~7.21 (m, 1H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 192.5, 189.9, 156.0, 154.4, 150.9, 140.4, 140.3, 135.5, 134.2, 133.7, 133.6, 132.3, 131.2, 129.3, 128.8, 124.5, 122.0, 121.6, 119.3, 117.5, 114.4, 105.5; IR (KBr) ν : 1653, 1602, 1494, 1296, 1113, 1001, 865, 756, 706, 605 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 357.0580, found 357.0574.

2-(7-甲氧基-2-苯基-苯并吡喃-4-亚基)-1*H*-茚-1,3(2*H*)-二酮(**3i**): 红色固体 129 mg, 产率 68%. m.p.

210~211 °C; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 9.23 (s, 1H), 8.75 (d, $J=9.2$ Hz, 1H), 8.09~8.06 (m, 2H), 7.85~7.82 (m, 2H), 7.68~7.65 (m, 2H), 7.55~7.53 (m, 3H), 7.08~7.01 (m, 2H), 3.98 (s, 3H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 192.5, 190.0, 164.6, 159.5, 156.9, 151.1, 140.2, 133.7, 133.3, 133.2, 131.6, 131.3, 128.9, 126.4, 121.7, 121.3, 113.7, 113.2, 113.1, 105.8, 100.0, 55.9; IR (KBr) ν : 2356, 1657, 1620, 1498, 1447, 1345, 1305, 1236, 1031, 824, 612 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{O}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 381.1121, found 381.1121.

2-(6-溴-2-苯基-苯并吡喃-4-亚基)-1*H*-茚-1,3(2*H*)-二酮(**3j**): 红色固体 150 mg, 产率 70%. m.p. 280~282 °C; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 9.39 (s, 1H), 9.13 (d, $J=2.3$ Hz, 1H), 8.08~8.05 (m, 2H), 7.93~7.80 (m, 3H), 7.72~7.69 (m, 2H), 7.56~7.54 (m, 3H), 7.49~7.46 (m, 1H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 192.6, 189.9, 159.9, 153.7, 149.4, 140.4, 136.9, 134.6, 134.0, 133.9, 132.0, 131.3, 129.2, 126.6, 122.4, 121.8, 120.8, 119.3, 117.4, 115.4, 105.9; IR (KBr) ν : 3071, 1657, 1609, 1509, 1450, 1353, 1293, 1227, 1011, 732 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{BrO}_3$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 429.0121, found 429.0111.

2-(6-氯-2-苯基-苯并吡喃-4-亚基)-1*H*-茚-1,3(2*H*)-二酮(**3k**): 红色固体 137 mg, 产率 71%. m.p. 281~283 °C; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 9.38 (s, 1H), 8.97 (d, $J=2.4$ Hz, 1H), 8.08~8.05 (m, 2H), 7.92~7.84 (m, 2H), 7.73~7.66 (m, 3H), 7.56~7.51 (m, 4H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 192.6, 189.9, 160.0, 153.3, 149.6, 140.4, 134.1, 134.0, 133.9, 132.0, 131.5, 131.3, 129.9, 129.2, 126.6, 122.4, 121.8, 120.4, 119.1, 115.3, 105.8; IR (KBr) ν : 3068, 1656, 1607, 1509, 1448, 1350, 1291, 1008, 722 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{ClO}_3$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 385.0626, found 385.0623.

辅助材料(Supporting Information) 化合物 **3a**~**3k** 的核磁共振氢谱和核磁共振碳谱图. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] Lee, C.-J.; Sheu, C.-N.; Tsai, C.-C.; Wu, Z.-Z.; Lin, W. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 5304.
- [2] Hansen, D. B.; Joullie, M. M. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 408.
- [3] Shirini, F.; Beigbaghlou, S. S.; Atghia, S. V.; Mousazadeh, S. A. *Dyes Pigm.* **2013**, 97, 19.
- [4] Yang, S. X.; Chen, J.; Wu, X. Y.; Deng, H. M.; Shao, M.; Zhang, H.; Cao, W. G. *Chin. J. Org. Chem.* **2010**, 30, 1521.
(杨树新, 陈杰, 吴小余, 邓红梅, 邵敏, 张慧, 曹卫国, 有机化学, **2010**, 30, 1521.)
- [5] Naisbitt, D. J.; Farrell, J.; Chamberlain, P. J.; Hopkins, J. E.; Berry, N. G.; Pirmohamed, M.; Park, B. K. *J. Pharmacol. Exp. Ther.* **2005**, 313, 1058.
- [6] Kim, S.-H.; Hong, S.-J.; Yoo, J.; Kim, S. K.; Sessler, J. L.; Lee, C.-H. *Org. Lett.* **2009**, 11, 3626.
- [7] Nishiyabu, R.; Anzenbacher, P. *Org. Lett.* **2006**, 8, 359.
- [8] Zhou, X.; Lv, X.; Hao, J.; Liu, D.; Guo, W. *Dyes Pigm.* **2012**, 95, 168.
- [9] Tehfe, M.-A.; Dumur, F.; Graff, B.; Gigmès, D.; Fouassier, J.-P.; Lalevée, J. *Macromolecules* **2013**, 46, 3332.
- [10] Kulinicha, A. V.; Derevyankova, N. A.; Mikićenko, A. A. *J. Phys. Org. Chem.* **2011**, 24, 732.
- [11] Duan, Y. J.; Liu, J. L.; Wang, C. L. *Chin. J. Org. Chem.* **2010**, 30, 988 (in Chinese).
(段义杰, 刘建利, 王翠玲, 有机化学, **2010**, 30, 988.)
- [12] Seniutinas, G.; Tomašiūnas, R.; Czaplicki, R.; Sahraoui, B.; Daškevičienė, M.; Getautis, V.; Balevičius, Z. *Dyes Pigm.* **2012**, 95, 33.
- [13] Tong, J.; Wang, Y.; Mei, J.; Wang, J.; Qin, A.; Sun, J. Z.; Tang, B. Z. *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 4661.
- [14] Shi, D. Q.; Wang, X. S.; Tu, S. J. *Chin. J. Org. Chem.* **2002**, 22, 1053 (in Chinese).
(史达清, 王香善, 屠树江, 有机化学, **2002**, 22, 1053.)
- [15] Jiang, S. L.; Han, L. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, 32, 1129 (in Chinese).
(蒋绍亮, 韩亮, 有机化学, **2012**, 32, 1129.)
- [16] Luan, C. J.; Wang, J. Q.; Zhang, G. H.; Wang, W.; Tang, S. G.; Guo, C. *Chin. J. Org. Chem.* **2011**, 31, 860 (in Chinese).
(栾长军, 王建强, 张国华, 王伟, 唐拾贵, 郭成, 有机化学, **2011**, 31, 860.)
- [17] Khoshneviszadeh, M.; Edraki, N.; Miri, R.; Foroumadi, A.; Hemmateenejad, B. *Chem. Biol. Drug Des.* **2012**, 79, 442.
- [18] Yin, G. D.; Lai, T. T.; Yan, Z. S.; Chen, H.; Zheng, J.; Tao, Q. *Tetrahedron* **2013**, 69, 2430.
- [19] Yin, G. D.; Shi, H. Q.; Xu, L. Q. Y.; Wei, X. H.; Tao, Q. *Synthesis* **2013**, 45, 334.
- [20] Rao, Y.; Li, Z. X.; Yin, G. D. *Green Chem.* **2014**, 16, 2213.
- [21] Yin, G. D.; Ren, T. B.; Rao, Y.; Zhou, Y. F.; Li, Z. X.; Shu, W. M.; Wu, A. X. *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 3132.
- [22] Rao, Y.; Yin, G. D. *Org. Biomol. Chem.* **2013**, 11, 6029.
- [23] Sashidhara, K. V.; Kumar, A.; Agarwal, S.; Kumar, M.; Kumar, B.; Sridhar, B. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, 354, 1129.
- [24] Glowacki, E. D.; Voss, G.; Demirak, K.; Havlicek, M.; Sünger, N.; Okur, A. C.; Monkowius, U.; Gąsiorowski, J.; Leonat, L.; Sariciftci, N. S. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 6063.
- [25] Yin, G. D.; Fan, L.; Ren, T. B.; Zheng, C. Y.; Tao, Q.; Wu, A. X.; She, N. F. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, 10, 8877.
- [26] Mazimba, O.; Masesane, I. B.; Majinda, R. R. *Tetrahedron Lett.* **2011**, 52, 6716.
- [27] Ray, S. K.; Singh, P. K.; Molleti, N.; Singh, V. K. *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 8802.
- [28] Liu, Y. B.; Liu, X. H.; Wang, M.; He, P.; Lin, L. L.; Feng, X. M. *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 4136.

(Qin, X.)