含联苯醚结构 2(5H)-呋喃酮衍生物的合成

关丽涛^{*,a} 莫广珍^{b,a} 吴彦城^b 梁欣榆^b 罗俏芳^b 汪朝阳^{*,b}^(a) 华南农业大学材料与能源学院 广州 510642)^(b) 华南师范大学化学与环境学院 教育部环境理论化学重点实验室 广州 510006)

摘要 以硫酸为催化剂, 不同 4'-烷氧基-4-羟基联苯与粘卤酸在甲苯溶剂中回流, 经脱水醚化反应合成了 16 个新型的 5-(4'-烷氧基-4-联苯氧基)-3,4-二卤-2(5H)-呋喃酮化合物, 产率 30%~58%(大部分 47%以上). 中等产率可能与该酸催化的反应为 S_N2 亲核取代反应有关. 新化合物的结构经 FTIR, UV, ¹H NMR, ¹³C NMR 和元素分析确证. 这些具有不同生物活性基团化合物的设计与合成, 为新型 2(5H)-呋喃酮衍生物的合成, 以及由不同羟基化合物合成芳香醚类化合物提供了参考.

关键词 2(5H)-呋喃酮; 联苯结构; 合成; 芳香醚; 脱水醚化; S_N2 反应机理

Synthesis of 2(5H)-Furanone Derivatives with Biphenyl Ether Unit

Guan, Litao^{*,a} Mo, Guangzhen^{b,a} Wu, Yancheng^b Liang, Xinyu^b Luo, Qiaofang^b
Wang, Zhaoyang^{*,b}^(a) College of Materials and Energy, South China Agricultural University, Guangzhou 510642)^(b) School of Chemistry and Environment, South China Normal University; Key Laboratory of Theoretical Chemistry of Environment, Ministry of Education, Guangzhou 510006)

Abstract Sixteen 5-(4'-alkoxybiphenyl-4-yloxy)-3,4-dihalo-2(5H)-furanones are synthesized via the direct dehydrative etherification reactions of 4'-alkoxybiphenyl-4-ol with mucochloric acid and mucobromic acid, respectively, using sulfuric acid as catalyst at reflux in toluene from 30% to 58% yields (mostly over 47%). The moderate yields may be due to that this acid-catalyzed etherification should be a S_N2 nucleophilic substitution reaction. The structures of all newly synthesized compounds are elucidated and confirmed by FTIR, UV, ¹H NMR, ¹³C NMR, and elemental analysis. The synthetic procedures afford not only an important strategy for the synthesis of 2(5H)-furanone derivatives having potential bioactivity, but also a simple method for the synthesis of aromatic ether from two different hydroxyl compounds.

Keywords 2(5H)-furanone; biphenyl structure; synthesis; aromatic ether; dehydrative etherification; S_N2 reaction mechanism

2(5H)-呋喃酮结构单元广泛存在于天然产物中^[1], 许多 2(5H)-呋喃酮化合物都具有重要的生物活性, 如抗菌、抗病毒、抗癌、抗炎等^[2~4]. 因此, 2(5H)-呋喃酮化合物的合成在药物开发中近来受到广泛关注^[5~9]. 联苯结构也是药物分子中的一个重要结构单元, 许多联苯类化合物(图 1)具有抗菌、抗癌等生物活性^[2,10], 这使得联苯结构在药物分子的设计与合成中越来越受到重视^[11]. 但是, 将 2(5H)-呋喃酮结构与联苯结构同时构建于潜在生物活性分子中的研究, 目前仅有极少的文献报道^[2].

图 1 一些具有联苯结构单元的生物活性化合物
Figure 1 Some bioactive compounds with biphenyl unit

* E-mail: wangzy@scnu.edu.cn, ltguan@scau.edu.cn

Received November 5, 2014; revised December 9, 2014; published online January 5, 2014.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 31200439), the 3rd Talents Special Funds of Guangdong Higher Education (No. Guangdong-Finance-Education [2011]431) and the Natural Science Foundation of Guangdong Province (No. 2014A030313429).

国家自然科学基金(No. 31200439)、广东省高等学校人才引进专项资金(No. 粤财教[2011]431 号)、广东省自然科学基金(No. 2014A030313429)资助项目.

与此同时,在将重要官能团引入简单 2(5*H*)-呋喃酮中间体的许多研究报道中,一些关键性反应主要集中于 2(5*H*)-呋喃酮结构 3-位或 4-位^[2,3,7,9,12],而在 2(5*H*)-呋喃酮结构 5-位进行修饰改造的报道相对较少^[5,13]。鉴于此,本文从廉价的 4,4'-联苯二酚 **1**、卤代烃 **2** 和糠醛 **4** 等原料出发,先合成单酚中间体 **3** 和 2(5*H*)-呋喃酮中间体 **5**,二者在化合物 **5** 的 5-位发生醚化反应,成功合成了系列同时含有 2(5*H*)-呋喃酮和联苯两种生物活性单元的新 2(5*H*)-呋喃酮衍生物 **6** (Scheme 1)。

1 结果与讨论

1.1 目标化合物的合成

设计的目标化合物 **6** 是一种芳香醚类化合物 (Scheme 1)。关于芳香醚类化合物的合成,虽已有较多的报道^[14],但通过两种羟基化合物直接醚化法合成的研究相对较少^[15]。芳香醚类化合物本身在香料、化妆品、调味剂和有机合成中间体等方面有许多重要应用,这使得从酚类化合物和其他多官能团羟基化合物简洁地直接合成功能性芳香醚近来受到重视。因此, Murai 等^[15]最近开发了三氟甲磺酸铯催化的直接脱水醚化方法。尽管该方法具有产率高、只生成水作为副产物等优点,但所使用的金属催化剂三氟甲磺酸铯因易吸潮、价格昂贵等不足使其不便于推广应用。

本文在前期各种关于 2(5*H*)-呋喃酮化学研究中^[7,16,17]涉及的 2(5*H*)-呋喃酮 5-位醚化反应的基础上,尝试以传统但廉价易得的 H₂SO₄ 作为催化剂应用于酚类化合物与多官能团羟基化合物的直接脱水醚化。以 4'-丁氧基-4-联苯酚(**3a**)与 5-羟基-3,4-二氯-2(5*H*)-呋喃酮(粘氯酸 **5a**)的反应为模板(Scheme 1), TLC 跟踪反应,结果表明回流 48 h 能以 53% 的分离产率获得 5-(4'-丁氧基-4-联苯氧基)-3,4-二氯-2(5*H*)-呋喃酮(**6a**)。但是,即使改

变不同的催化剂(如廉价易得的质子酸对甲基苯磺酸,或其与 H₂SO₄ 的混合物)和溶剂(如二甲苯),并延长反应时间(如回流 72 h),该产率仍难以进一步提高,且反应体系中仍可检测到原料点的存在。

因此,利用该反应条件继续合成了其他的芳香醚化合物 **6b**~**6p** (Scheme 1),产率 30%~58%(大部分高于 47%,表 1)。对比可知,对于相同粘卤酸 **5**,不同的底物 **3** 的影响不明显,只有当烷氧基的碳数达到 10 时化合物 **6** 的产率才明显降低(Entries 13~16);对于相同的底物 **3**,粘氯酸 **5a** 往往比 5-羟基-3,4-二溴-2(5*H*)-呋喃酮(粘溴酸 **5b**)有较好的反应效果(如 Entry 1 与 Entry 2 对比)。

尽管如此,这些 5-(4'-烷氧基-4-联苯氧基)-3,4-二卤-2(5*H*)-呋喃酮化合物的产率较低,特别是与以往粘卤酸与薄荷醇、冰片、甲醇、乙醇、苯甲醇等醇类化合物 70% 以上的醚化产率^[7,16,17]相比不是很理想,这可能与两种不同的羟基化合物直接脱水的副反应较多(包括此处可能涉及中间体 **3** 的分解),以及产物的热力学稳定性等有关,但结合实验中 TLC 观察与产物点柱层析分离等情况看,其更可能涉及其 H₂SO₄ 催化的直接脱水醚化反应机理。

1.2 可能的反应机理

两种羟基化合物之间的脱水醚化反应,通常按照 S_N1 或 S_N2 亲核取代反应机理进行。假如此处的脱水醚化反应按照 S_N1 机理进行,由于酚类化合物的羟基不易脱去,应该是粘卤酸 **5** 形成碳正离子中间体(Scheme 2)。但是,对不同的粘卤酸 **5**,其所得的中间体 **I** 共振结构的个数可能有所不同。对粘氯酸 **5a**,可以有 **Ia**, **Ib**, **Ic** 三种共振结构。对粘溴酸 **5b**,由于溴原子的半径与碳原子相比过大,不便于其与碳原子形成类似 **Ic** 中的碳卤双键,故只有 **Ia** 和 **Ib** 两种共振结构。

图式 1 目标化合物 **6** 的合成路线

Scheme 1 The synthetic route of target compounds **6**

表 1 目标化合物的产率^a

Table 1 The yields of target compounds 6

Entry	Substrate 3	2(5 <i>H</i>)-Furanone 5	Compound 6	Yield ^b /%
1	$n=2$ (3a)	X=Cl (5a)		53
			6a	
2	3a	X=Br (5b)		46
			6b	
3	$n=3$ (3b)	5a		49
			6c	
4	3b	5b		47
			6d	
5	$n=4$ (3c)	5a		54
			6e	
6	3c	5b		54
			6f	
7	$n=5$ (3d)	5a		58
			6g	
8	3d	5b		53
			6h	
9	$n=6$ (3e)	5a		57
			6i	
10	3e	5b		51
			6j	

续表

Entry	Substrate 3	2(5 <i>H</i>)-Furanone 5	Compound 6	Yield ^b /%
11	$n=7$ (3f)	5a		54
12	3f	5b		48
13	$n=8$ (3g)	5a		42
14	3g	5b		39
15	$n=12$ (3h)	5a		33
16	3h	5b		30

^a Reaction conditions: 4'-alkoxy biphenyl-4-ol **3** (3 mmol), 5-hydroxy-3,4-dihalo-2(5*H*)-furanone **5** (2.5 mmol), toluene (60 mL), 1~2 drops sulfuric acid, reflux, 72 h; ^b isolated yield.

各种共振结构中, 由于 1-位氧原子上的孤对电子可存在较大程度的共轭作用, 相比之下 **1a** 是最稳定的, 因此导致了目标化合物 **6** 的生成(Scheme 2). 同时, 由于粘氯酸 **5a** 比粘溴酸 **5b** 多存在一种共振结构, 故以 **5a** 为底物进行反应时产率相对较高, 这也与表 1 中的实验结果相符合. 按照 S_N1 机理, 单酚底物 **3** 对产率的影响应该不大, 但单酚底物 **3** 上烷氧基链的长度或多或少有一点影响, 因此反应可能不一定是完全按照 S_N1 机理进行的.

类似地, 由于酚类化合物的羟基不易脱去, 假如此处的脱水醚化反应按照 S_N2 机理进行, 也应该是粘卤酸 **5** 形成如 Scheme 2 所示的过渡态 T, 并最终生成目标化合物 **6**. 过渡态 T 的中心碳原子位于 2(5*H*)-呋喃酮环平面的 5-位, 环平面较强的刚性使得 2(5*H*)-呋喃酮的 4-位碳原子、1-位氧原子和 5-位氢原子同时共平面有一定的难度, 这直接影响了过渡态 T 的形成, 进而最终导致产

率整体上相对较低(30%~58%, 表 1).

同时, 随着单酚底物 **3** 中烷氧基碳数的增加, 其远程的空间位阻也可能不利于稳定过渡态 T 的形成, 特别是其碳数达到 14 时非常明显(表 1, Entries 15, 16). 类似地, 与 2(5*H*)-呋喃酮环 4-位碳原子相连的卤原子也可能存在一定的空间位阻, 并且在影响过渡态 T 的稳定性方面更加突出, 因此原子半径较小的氯原子对产率的提高是比溴原子有利的, 这也是和反应物 **5a** 比 **5b** 有利的实验结果一致的(表 1, 如 Entry 3 与 Entry 4 对比).

基于以上 2 个原因, 当反应物 **3** 中烷氧基碳数是 14, 且与粘溴酸 **5b** 反应时, 反应的产率最低(表 1, Entry 16). 总之, 相对于醇类化合物与粘卤酸进行醚化反应产率高的事实^[7,16,17], 对本实验中酸催化的 4'-烷氧基-4-联苯酚 **3** 与 5-羟基-3,4-二卤-2(5*H*)-呋喃酮(粘卤酸 **5**)的脱水醚化反应, 鉴于 S_N2 机理在一定程度上能够比 S_N1 机理更好地解释实验事实, 其很可能是按照 S_N2 机理进行的.

(Scheme 2), 但有待在未来的研究中寻找更多的证据.

1.3 新化合物的结构表征

红外光谱中, 不饱和 C—H 的伸缩振动出现在 $3070\sim3030\text{ cm}^{-1}$ 区域, 饱和 C—H 的伸缩振动出现在 $2970\sim2850\text{ cm}^{-1}$ 区域, 强的 C=O 伸缩振动出现在 $1796\sim1770\text{ cm}^{-1}$ 区域, C=C 伸缩振动出现在 $1670\sim1630\text{ cm}^{-1}$ 区域, 而且在 $1615\sim1460\text{ cm}^{-1}$ 的范围有芳香环的骨架振动. 因此, 红外光谱表明目标化合物含有 2(5*H*)-呋喃酮环和联苯结构. 类似地, $240\sim280\text{ nm}$ 范围的强紫外吸收, 也表明目标化合物 **6** 中存在 C=C—C=O 等共轭结构(Scheme 1).

在 $^1\text{H NMR}$ 中, $\delta\ 6.03\sim6.26$ 范围有 2(5*H*)-呋喃酮环结构的 5-位氢存在. 结合其他结构表征, 这说明在该反应条件下 2(5*H*)-呋喃酮环结构没有受到影响而开环. 另外, 芳香环上的氢出现在 $\delta\ 6.81\sim7.54$ 的范围, 其他的质子吸收峰也与预测的一致. 不仅如此, 化合物 **6** 的 $^{13}\text{C NMR}$ 和元素分析数据, 也和相应的理论值一致. 这些进一步证明了化合物 **6** 为目标化合物. 更重要的是, 这些结构表征表明, 尽管两种羟基底物上含有多种敏感基团, 如羰基、卤素、双键、杂环、醚键、苯环等, 但该酸催化的醚化反应仍是可行的.

2 结论

在温和而简单的实验条件下, 通过酸催化的脱水醚化反应, 成功合成了 16 个新的具有联苯结构的 5-烷氧

基-3,4-二卤-2(5*H*)-呋喃酮化合物, 反应可能是按照 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应机理进行的. 这些含有多生物活性基团的目标化合物的制备, 为其下一步的生物活性测试提供了基础. 同时, 目标化合物含有 C—X 键、共轭双键和芳香环等多种官能团^[2,17,18], 有利于其进一步转化为其他的 2(5*H*)-呋喃酮衍生物. 当然, 目前报道的该反应, 既为简单 2(5*H*)-呋喃酮中间体 5-位的功能化结构改造, 也为不同多官能团羟基化合物之间通过简洁的直接醚化合成芳香醚, 提供了一种新途径.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

X-5 型显微熔点仪, 未校正; 德国 Bruker Vector 33 FT-IR 光谱仪, 液膜法(CH_2Cl_2); 美国 Varian DRX-400 MHz 核磁共振仪(溶剂 CDCl_3 , 内标 TMS); Shimadzu UV-2550 紫外光谱仪; 美国 Thermo Flasher TM 112 元素分析仪. 所有试剂均为市售分析纯, 未经进一步纯化. 中间体 **3**, 以联苯二酚 **1** 和卤代烃 **2** 为原料, 参考文献 [19] 进行合成; 中间体 **5**, 以呋喃甲醛 **4** 等市售试剂为原料, 参考文献 [7, 16, 17] 进行合成.

3.2 实验方法

在 100 mL 圆底烧瓶中加入 2.5 mmol 粘卤酸 **5** 和 3 mmol 对烷氧基联苯酚中间体 **3**, 溶于 60 mL 无水甲苯中, 滴加 1~2 滴浓硫酸, 恒温磁力搅拌回流 48~72 h.

图式 2 可能的反应机理

Scheme 2 The possible reaction mechanism

反应结束后, 减压旋干甲苯, 粗产品分别用饱和碳酸氢钠、去离子水洗涤, 乙酸乙酯萃取有机层. 有机层用无水硫酸镁干燥, 柱层析分离得到目标化合物 **6a~6p**.

5-(4'-丁氧基-4-联苯氧基)-3,4-二氯-2(5*H*)-呋喃酮 (**6a**): 白色固体, 产率 53%. m.p. 108.3~110.1 °C; UV-vis (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$: 266 nm; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 0.99 (t, *J*=8.0 Hz, 3H), 1.47~1.56 (m, 2H), 1.76~1.83 (m, 2H), 4.00 (t, 2H), 6.25 (s, 1H), 6.96 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.19 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.46 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.53 (d, *J*=8.0 Hz, 2H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 13.9, 19.3, 31.4, 67.8, 99.3, 114.9, 118.0, 124.9, 128.0, 128.1, 132.4, 137.7, 147.0, 154.7, 158.8, 162.8; IR (film) ν : 3051, 2967, 2930, 2872, 1796, 1640, 1606, 1501, 1474, 1240, 1098, 1022, 984, 827, 746 cm⁻¹. Anal. calcd for C₂₀H₁₈Cl₂O₄: C 61.08, H 4.61; found C 61.17, H 4.73.

5-(4'-丁氧基-4-联苯氧基)-3,4-二溴-2(5*H*)-呋喃酮 (**6b**): 白色固体, 产率 46%. m.p. 124.1~125.8 °C; UV-vis (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$: 260 nm; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 0.91 (t, *J*=8.0 Hz, 3H), 1.40~1.47 (m, 2H), 1.68~1.75 (m, 2H), 3.93 (t, *J*=8.0 Hz, 2H), 6.17 (s, 1H), 6.89 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.12 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.39 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.45 (d, *J*=8.0 Hz, 2H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 13.9, 19.3, 31.4, 67.8, 101.6, 114.9, 118.0, 119.2, 128.0, 128.1, 132.4, 137.7, 142.6, 154.8, 158.8, 163.7; IR (film) ν : 3044, 2967, 2930, 2872, 1782, 1654, 1611, 1501, 1474, 1240, 1094, 1026, 974, 822, 538 cm⁻¹. Anal. calcd for C₂₀H₁₈Br₂O₄: C 49.82, H 3.76; found C 49.95, H 3.89.

5-(4'-戊氧基-4-联苯氧基)-3,4-二氯-2(5*H*)-呋喃酮 (**6c**): 白色固体, 产率 49%. m.p. 99.1~100.7 °C; UV-vis (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$: 267 nm; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 0.94 (t, *J*=8.0 Hz, 3H), 1.34~1.49 (m, 4H), 1.76~1.83 (m, 2H), 3.97 (t, *J*=8.0 Hz, 2H), 6.19 (s, 1H), 6.94 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.16 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.45 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.50 (d, *J*=8.0 Hz, 2H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 14.1, 22.5, 28.3, 29.0, 68.1, 99.3, 114.9, 118.0, 124.8, 128.0, 128.1, 132.3, 137.6, 147.0, 154.7, 158.9, 162.8; IR (film) ν : 3036, 2963, 2924, 2866, 1792, 1638, 1609, 1503, 1470, 1238, 1107, 1020, 988, 824, 746 cm⁻¹. Anal. calcd for C₂₁H₂₀Cl₂O₄: C 61.93, H 4.95; found C 62.05, H 5.01.

5-(4'-戊氧基-4-联苯氧基)-3,4-二溴-2(5*H*)-呋喃酮 (**6d**): 白色固体, 产率 47%. m.p. 106.5~107.7 °C; UV-vis (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$: 262 nm; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 0.94 (t, *J*=8.0 Hz, 3H), 1.35~1.50 (m, 4H), 1.77~1.84 (m, 2H), 3.99 (t, *J*=8.0 Hz, 2H), 6.24 (s, 1H),

6.96 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.19 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.46 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.53 (d, *J*=8.0 Hz, 2H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 14.1, 22.5, 28.2, 29.0, 68.1, 101.6, 114.9, 118.0, 119.2, 128.0, 128.1, 132.4, 137.7, 142.6, 154.8, 158.8, 163.7; IR (film) ν : 3048, 2953, 2924, 2857, 1778, 1657, 1614, 1499, 1474, 1229, 1098, 1030, 977, 824, 519 cm⁻¹. Anal. calcd for C₂₁H₂₀Br₂O₄: C 50.83, H 4.06; found C 50.97, H 4.15.

5-(4'-己氧基-4-联苯氧基)-3,4-二氯-2(5*H*)-呋喃酮 (**6e**): 白色固体, 产率 54%. m.p. 108.2~110.0 °C; UV-vis (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$: 267 nm; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 0.80 (t, *J*=8.0 Hz, 3H), 1.21~1.26 (m, 4H), 1.32~1.39 (m, 2H), 1.64~1.71 (m, 2H), 3.84 (t, *J*=8.0 Hz, 2H), 6.04 (s, 1H), 6.82 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.02 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.32 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.37 (d, *J*=8.0 Hz, 2H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 14.1, 22.7, 25.8, 29.3, 31.7, 68.2, 99.3, 114.9, 118.0, 124.8, 128.0, 128.0, 132.3, 137.6, 147.0, 154.7, 158.9, 162.7; IR (film) ν : 3036, 2963, 2934, 2866, 1796, 1636, 1607, 1501, 1476, 1236, 1105, 1018, 984, 822, 745 cm⁻¹. Anal. calcd for C₂₂H₂₂Cl₂O₄: C 62.72, H 5.26; found C 62.83, H 5.34.

5-(4'-己氧基-4-联苯氧基)-3,4-二溴-2(5*H*)-呋喃酮 (**6f**): 白色固体, 产率 54%. m.p. 107.6~109.4 °C; UV-vis (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$: 261 nm; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 0.91 (t, *J*=8.0 Hz, 3H), 1.33~1.38 (m, 4H), 1.44~1.51 (m, 2H), 1.77~1.84 (m, 2H), 3.99 (t, *J*=8.0 Hz, 2H), 6.25 (s, 1H), 6.96 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.20 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.47 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.53 (d, *J*=8.0 Hz, 2H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 14.1, 22.6, 25.8, 29.3, 31.6, 68.2, 101.6, 114.9, 118.0, 119.2, 128.0, 128.1, 132.4, 137.7, 142.6, 154.8, 158.8, 163.7; IR (film) ν : 3044, 2957, 2930, 2862, 1782, 1663, 1611, 1501, 1474, 1240, 1094, 1007, 974, 822, 534 cm⁻¹. Anal. calcd for C₂₂H₂₂Br₂O₄: C 51.79, H 4.35; found C 51.91, H 4.46.

5-(4'-庚氧基-4-联苯氧基)-3,4-二氯-2(5*H*)-呋喃酮 (**6g**): 白色固体, 产率 58%. m.p. 99.6~101.2 °C; UV-vis (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$: 266 nm; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 0.90 (t, *J*=8.0 Hz, 3H), 1.23~1.35 (m, 6H), 1.43~1.51 (m, 2H), 1.77~1.84 (m, 2H), 3.99 (t, *J*=8.0 Hz, 2H), 6.26 (s, 1H), 6.96 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.20 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.47 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.53 (d, *J*=8.0 Hz, 2H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 14.1, 22.6, 26.0, 29.1, 29.3, 31.8, 68.1, 99.3, 114.9, 118.0, 124.9, 128.0, 128.1, 132.4, 137.8, 146.9, 154.7, 158.8, 162.8; IR (film) ν : 3048, 2963, 2934, 2867, 1792, 1638, 1609, 1503, 1470, 1242, 1132,

1020, 982, 824, 741 cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{O}_4$: C 63.46, H 5.56; found C 63.58, H 5.65.

5-(4'-庚氧基-4-联苯氧基)-3,4-二溴-2(5*H*)-呋喃酮 (**6h**): 白色固体, 产率 53%. m.p. 104.6~106.3 $^{\circ}\text{C}$; UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} : 259 nm; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 0.90 (t, $J=8.0$ Hz, 3H), 1.26~1.38 (m, 6H), 1.42~1.50 (m, 2H), 1.76~1.83 (m, 2H), 3.97 (t, $J=8.0$ Hz, 2H), 6.21 (s, 1H), 6.95 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.17 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.45 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.51 (d, $J=8.0$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 14.2, 22.7, 26.1, 29.1, 29.3, 31.8, 68.2, 101.6, 114.9, 117.9, 119.2, 127.9, 128.1, 132.4, 137.6, 142.6, 154.8, 158.8, 163.7; IR (film) ν : 3048, 2970, 2934, 2857, 1778, 1655, 1609, 1497, 1474, 1238, 1094, 1040, 972, 824, 515 cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{O}_4$: C 52.69, H 4.61; found C 52.82, H 4.74.

5-(4'-辛氧基-4-联苯氧基)-3,4-二氯-2(5*H*)-呋喃酮 (**6i**): 白色固体, 产率 57%; m.p. 105.1~106.9 $^{\circ}\text{C}$; UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} : 267 nm; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 0.89 (t, $J=8.0$ Hz, 3H), 1.26~1.37 (m, 8H), 1.44~1.49 (m, 2H), 1.77~1.84 (m, 2H), 3.99 (t, $J=8.0$ Hz, 2H), 6.25 (s, 1H), 6.96 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.19 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.47 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.53 (d, $J=8.0$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 14.1, 22.7, 26.1, 29.3, 29.4, 31.8, 68.2, 99.3, 114.9, 117.9, 124.9, 128.0, 128.1, 132.4, 137.8, 146.9, 154.7, 158.8, 162.8; IR (film) ν : 3057, 2963, 2934, 2857, 1792, 1638, 1609, 1503, 1470, 1238, 1103, 1020, 988, 824, 746 cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{O}_4$: C 64.15, H 5.83; found C 64.27, H 5.95.

5-(4'-辛氧基-4-联苯氧基)-3,4-二溴-2(5*H*)-呋喃酮 (**6j**): 白色固体, 产率 51%. m.p. 105.3~107.1 $^{\circ}\text{C}$; UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} : 261 nm; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 0.89 (t, $J=8.0$ Hz, 3H), 1.26~1.37 (m, 8H), 1.43~1.50 (m, 2H), 1.76~1.83 (m, 2H), 3.99 (t, $J=8.0$ Hz, 2H), 6.24 (s, 1H), 6.96 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.20 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.46 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.53 (d, $J=8.0$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 14.1, 22.7, 26.1, 29.3, 29.4, 31.9, 68.2, 101.6, 114.9, 118.0, 119.2, 128.0, 128.1, 132.4, 137.7, 142.6, 154.8, 158.8, 163.7; IR (film) ν : 3048, 2963, 2924, 2857, 1782, 1638, 1609, 1503, 1474, 1238, 1094, 1026, 972, 824, 519 cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{Br}_2\text{O}_4$: C 53.55, H 4.87; found C 53.67, H 4.93.

5-(4'-壬氧基-4-联苯氧基)-3,4-二氯-2(5*H*)-呋喃酮 (**6k**): 白色固体, 产率 54%. m.p. 119.6~121.3 $^{\circ}\text{C}$; UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} : 266 nm; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 0.89 (t, $J=8.0$ Hz, 3H), 1.26~1.35 (m, 10H),

1.43~1.50 (m, 2H), 1.76~1.83 (m, 2H), 3.98 (t, $J=8.0$ Hz, 2H), 6.23 (s, 1H), 6.95 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.18 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.46 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.52 (d, $J=8.0$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 14.1, 22.7, 26.1, 29.3, 29.4, 29.6, 29.7, 31.9, 68.2, 99.3, 114.9, 118.0, 124.9, 128.0, 128.1, 132.3, 137.7, 147.0, 154.7, 158.8, 162.8; IR (film) ν : 3067, 2953, 2924, 2857, 1792, 1638, 1609, 1493, 1474, 1238, 1103, 1026, 982, 824, 740 cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{O}_4$: C 64.80, H 6.09; found C 64.91, H 6.23.

5-(4'-壬氧基-4-联苯氧基)-3,4-二溴-2(5*H*)-呋喃酮 (**6l**): 白色固体, 产率 48%. m.p. 102.5~104.2 $^{\circ}\text{C}$; UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} : 259 nm; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 0.89 (t, $J=8.0$ Hz, 3H), 1.26~1.36 (m, 10H), 1.43~1.50 (m, 2H), 1.76~1.83 (m, 2H), 3.99 (t, $J=8.0$ Hz, 2H), 6.24 (s, 1H), 6.96 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.20 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.46 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.53 (d, $J=8.0$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 14.1, 22.7, 26.1, 29.3, 29.4, 29.6, 31.9, 68.2, 101.6, 114.9, 118.0, 119.2, 128.0, 128.1, 132.4, 137.7, 142.6, 154.8, 158.8, 163.6; IR (film) ν : 3044, 2957, 2930, 2853, 1782, 1659, 1611, 1500, 1474, 1240, 1094, 1022, 978, 822, 534 cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{O}_4$: C 54.37, H 5.11; found C 54.49, H 5.23.

5-(4'-癸氧基-4-联苯氧基)-3,4-二氯-2(5*H*)-呋喃酮 (**6m**): 白色固体, 产率 42%. m.p. 100.9~102.5 $^{\circ}\text{C}$; UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} : 266 nm; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 0.89 (t, $J=8.0$ Hz, 3H), 1.24~1.36 (m, 12H), 1.43~1.50 (m, 2H), 1.76~1.83 (m, 2H), 3.98 (t, $J=8.0$ Hz, 2H), 6.24 (s, 1H), 6.96 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.18 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.46 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.52 (d, $J=8.0$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 14.1, 22.7, 26.1, 29.3, 29.4, 29.6, 31.9, 68.2, 99.4, 114.9, 118.0, 124.9, 128.0, 128.1, 132.3, 137.7, 147.0, 154.7, 158.8, 162.8; IR (film) ν : 3044, 2957, 2920, 2862, 1796, 1639, 1611, 1501, 1477, 1240, 1101, 1022, 988, 822, 746 cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{O}_4$: C 65.41, H 6.33; found C 65.53, H 6.42.

5-(4'-癸氧基-4-联苯氧基)-3,4-二溴-2(5*H*)-呋喃酮 (**6n**): 白色固体, 产率 39%. m.p. 74.3~76.2 $^{\circ}\text{C}$; UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} : 264 nm; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 0.88 (t, $J=8.0$ Hz, 3H), 1.28~1.33 (m, 12H), 1.43~1.48 (m, 2H), 1.76~1.83 (m, 2H), 3.99 (t, $J=8.0$ Hz, 2H), 6.24 (s, 1H), 6.95 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.12 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.47 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.53 (d, $J=8.0$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 14.1, 22.7, 26.1, 29.3, 29.4, 29.6, 31.9, 68.1, 101.6, 114.8, 118.0, 119.2, 127.7, 128.1, 132.7, 138.7, 142.6, 154.8, 158.8, 163.6; IR (film) ν : 3048, 2963,

2924, 2857, 1778, 1636, 1609, 1499, 1470, 1242, 1126, 1030, 972, 819, 509 cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{Br}_2\text{O}_4$: C 55.14, H 5.34; found C 55.25, H 5.41.

5-(4'-十四烷氧基-4-联苯氧基)-3,4-二氯-2(5*H*)-呋喃酮(**6o**): 白色固体, 产率 33%. m.p. 94.8~96.5 $^{\circ}\text{C}$; UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} : 266 nm; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 0.88 (t, $J=8.0$ Hz, 3H), 1.26~1.35 (m, 20H), 1.43~1.50 (m, 2H), 1.77~1.84 (m, 2H), 3.99 (t, $J=8.0$ Hz, 2H), 6.25 (s, 1H), 6.96 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.19 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.47 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.53 (d, $J=8.0$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 14.1, 22.7, 26.1, 29.3, 29.4, 29.6, 29.7, 31.9, 68.2, 99.3, 114.9, 118.0, 124.9, 128.0, 128.1, 132.4, 137.8, 146.9, 154.7, 158.8, 162.8; IR (film) ν : 3051, 2947, 2930, 2862, 1796, 1639, 1607, 1501, 1474, 1244, 1101, 1022, 984, 822, 750 cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{O}_4$: C 67.54, H 7.18; found C 67.69, H 7.32.

5-(4'-十四烷氧基-4-联苯氧基)-3,4-二溴-2(5*H*)-呋喃酮(**6p**): 白色固体, 产率 30%. m.p. 80.8~82.5 $^{\circ}\text{C}$; UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} : 260 nm; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 0.81 (t, $J=8.0$ Hz, 3H), 1.16~1.23 (m, 20H), 1.36~1.41 (m, 2H), 1.69~1.76 (m, 2H), 3.92 (t, $J=8.0$ Hz, 2H), 6.18 (s, 1H), 6.89 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.13 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.39 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.46 (d, $J=8.0$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 14.15, 22.7, 26.1, 29.3, 29.4, 29.6, 29.7, 31.9, 68.2, 101.6, 114.9, 118.0, 119.2, 128.0, 128.1, 132.4, 137.7, 142.6, 154.8, 158.8, 163.6; IR (film) ν : 3044, 2947, 2920, 2853, 1782, 1634, 1611, 1501, 1468, 1244, 1136, 1032, 984, 827, 529 cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{Br}_2\text{O}_4$: C 57.89, H 6.15; found C 58.02, H 6.29.

辅助材料(Supporting Information) 所有新合成化合物 **6a**~**6p** 的核磁共振氢谱、碳谱图。这些材料可以免费下载从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载。

References

- [1] (a) Trost, B. M.; Burns, A. C.; Bartlett, M. J.; Tautz, T.; Weiss, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1474.
(b) Xie, Y.-Z.; Wang, N.; Cheng, B.; Zhai, H.-B. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3.
(c) Xue, F.-L.; Li, J.-X.; Wang, Z.-Y.; Xiong, J.-F.; Li, D. *Res. Chem. Intermed.* **2013**, *39*, 1153.
(d) Tatton, M. R.; Simpson, I.; Donohoe, T. J. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 11314.
- [2] Guerrero, M. D.; Aquino, M.; Bruno, I.; Terencio, M. C.; Paya, M.; Riccio, R.; Gomez-Paloma, L. *J. Med. Chem.* **2007**, *50*, 2176.
- [3] Wei, M.-X.; Feng, L.; Li, X.-Q.; Zhou, X.-Z.; Shao, Z.-H. *Eur. J. Med. Chem.* **2009**, *44*, 3340.
- [4] (a) Kamal, A.; Suresh, P.; Mallareddy, A.; Kumar, B. A.; Reddy, P. V.; Raju, P.; Tamboli, J. R.; Shaik, T. B.; Jain, N.; Kalivendi, S. V. *Bioorg. Med. Chem.* **2011**, *19*, 2349.
(b) Bromhead, L. J.; Visser, J.; McErlean, C. S. P. *J. Org. Chem.* **2013**, *79*, 1516.
(c) Pereira, U. A.; Barbosa, L. C. A.; Maltha, C. R. A. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2014**, *24*, 1052.
- [5] Sarma, K. D.; Zhang, J.; Curran, T. T. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 3311.
- [6] (a) Jiang, Y.-Q.; Shi, Y.-L.; Shi, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7202.
(b) Zhou, L.-H.; Yu, X.-Q.; Pu, L. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 2013.
(c) Perez, M.; Perez, D. I.; Martinez, A.; Castro, A.; Gomez, G.; Fall, Y. *Chem. Commun.* **2009**, 3252.
(d) Cui, H.-L.; Huang, J.-R.; Lei, J.; Wang, Z.-F.; Chen, S.; Chen, Y.-C. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 720.
- [7] (a) Tan, Y.-H.; Li, J.-X.; Xue, F.-L.; Qi, J.; Wang, Z.-Y. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 2827.
(b) Mo, Y.-Q.; Wang, Z.-Y.; Mei, W.-J.; Fu, J.-H.; Tan, Y.-H.; Luo, S.-H. *Monatsh. Chem.* **2012**, *143*, 443.
(c) Huo, J.-P.; Lv, M.-X.; Wang, Z.-Y.; Li, Y.-Z. *Chin. J. Chem.* **2012**, *30*, 2411.
(d) Huo, J.-P.; Xiong, J.-F.; Mo, G.-Z.; Peng, P.; Wang, Z.-Y. *Res. Chem. Intermed.* **2013**, *39*, 4321.
- [8] Janody, S.; Hermange, P.; Retailleau, P.; Thierry, J.; Dodd, R. H. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 5673.
- [9] Latypova, L. Z.; Saigitbatalova, E. S.; Chulakova, D. R.; Lodochnikova, O. A.; Kurbangalieva, A. R.; Berdnikov, E. A.; Chmutova, G. A. *Russ. J. Org. Chem.* **2014**, *50*, 521.
- [10] (a) Hajduk, P. J.; Sheppard, G.; Nettesheim, D. G.; Hajduk, P. J.; Sheppard, G.; Nettesheim, D. G.; Olejniczak, E. T.; Shuker, S. B.; Meadows, R. P.; Steinman, D. H.; Carrera, G. M.; Marcotte, P. A.; Severin, J.; Walter, K.; Smith, H.; Gubbins, E.; Simmer, R.; Holzman, T. F.; Morgan, D. W.; Davidsen, S. K.; Summers, J. B.; Fesik, S. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5818.
(b) Kim, S. H.; Kim, J. G. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2011**, *32*, 341.
(c) Zhou, C.; Li, Y.-M.; Lu, Y.; Zhang, R.; Jin, K.; Fu, X.-M.; Duan, C.-Y. *Chin. J. Chem.* **2013**, *31*, 1269.
(d) Hawksorth, E. L.; Andrews, P. C.; Lie, W.; Lai, B.; Dillon, C. T. *J. Inorg. Biochem.* **2014**, *135*, 28.
(e) Belema, M.; Nguyen, V. N.; Bachand, C.; Deon, D. H.; Goodrich, J. T.; James, C. A.; Lavoie, R.; Lopez, O. D.; Martel, A.; Romine, J. L.; Ruediger, E. H.; Snyder, L. B.; St Laurent, D. R.; Yang, F.-K.; Zhu, J.-L.; Wong, H.-S.; Langley, D. R.; Adams, S. P.; Cantor, G. H.; Chimalakonda, A.; Fura, A.; Johnson, B. M.; Knipe, J. O.; Parker, D. D.; Santone, K. S.; Fridell, R. A.; Lemm, J. A.; O'Boyle, D. R.; Colonno, R. J.; Gao, M.; Meanwell, N. A.; Hamann, L. G. *J. Med. Chem.* **2014**, *57*, 2013.
- [11] (a) Orgies, D. H.; Forgione, P. *Synlett* **2013**, 1715.
(b) Orgies, D. H.; Barthelme, A.; Aly, S.; Desharnais, B.; Rioux, S.; Forgione, P. *Synthesis* **2013**, 694.
(c) Costa, N. E.; Pelotte, A. L.; Simard, J. M. *J. Chem. Educ.* **2012**, *89*, 1064.
(d) Wang, L.-M.; Cheng, S.-X.; Chen, T.; Chang, J.-B. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 1201 (in Chinese).
(王利敏, 程森祥, 陈彤, 常俊标, 化学学报, **2012**, *70*, 1201.)
(e) Jiang, G.-F.; Niu, P.-P.; Zhang, Z.-C.; Yan, B.-M.; Guo, C.-C. *J. Hunan Univ. (Nat. Sci. Ed.)* **2014**, *41*, 112 (in Chinese).
(江国防, 牛平平, 张志超, 焉保明, 郭灿城, 湖南大学学报(自然科学版), **2014**, *41*, 112.)
(f) Bernaskova, M.; Kretschmer, N.; Schuehly, W.; Huefner, A.; Weis, R.; Bauer, R. *Molecules* **2014**, *19*, 1223.
- [12] (a) Jauch, J. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 609.

- (b) Lattmann, E.; Dunn, S.; Niamsanit, S.; Sattayasai, N. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2005**, *15*, 919.
- (c) Song, Y. S.; Lee, Y.-J.; Kim, B. T.; Heo, J.-N. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 7427.
- (d) Boukouvalas, J.; Côté, S.; Ndzi, B. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 105.
- (e) Bellina, F.; Marchetti, C.; Rossi, R. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 4685.
- (f) Banwell, M. G.; Jones, M. T.; Loong, D. T. J.; Lupton, D. W.; Pinkerton, D. M.; Ray, J. K.; Willis, A. C. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 9252.
- (g) Harb, H. Y.; Collins, K. D.; Altur, J. V. G.; Bowker, S.; Campbell, L.; Procter, D. J. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 5446.
- (h) Fu, J.-H.; Wang, Z.-Y.; Huo, J.-P.; Tan, Y.-H.; Zeng, R.-H. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, *32*, 104 (in Chinese).
(傅建花, 汪朝阳, 霍景沛, 谭越河, 曾荣华, 有机化学, **2012**, *32*, 104.)
- (i) Chen, R.-H.; Fu, J.-H.; Li, G.-L.; Tan, Y.-H.; Wang, Z.-Y.; Yuan, P. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, *32*, 95 (in Chinese).
(陈任宏, 傅建花, 李国良, 谭越河, 汪朝阳, 袁萍, 有机化学, **2012**, *32*, 95.)
- (j) Xue, F.-L.; Li, J.-X.; Mo, Y.-Q.; Wang, Z.-Y.; Chen, Q.-H. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, *32*, 284 (in Chinese).
(薛福玲, 李建晓, 莫阳青, 汪朝阳, 陈庆华, 有机化学, **2012**, *32*, 284.)
- [13] (a) Polezhaeva, N. A.; Kalinina, I. V.; Volodina, Y. M.; Berdnikov, E. A.; Galkin, V. I.; Cherkasov, R. A. *Russ. J. Gen. Chem.* **2004**, *40*, 438.
- (b) Zhang, J.; Blazecka, P. G.; Curran, T. T. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 2611.
- (c) Liu, G.-Y.; Guo, B.-Q.; Chen, W.-N.; Cheng, C.; Zhang, Q.-L.; Dai, M.-B.; Sun, J.-R.; Sun, P.-H.; Chen, W.-M. *Chem. Biol. Drug Des.* **2012**, *79*, 628.
- (d) Claraz, A.; Oudeyer, S.; Levacher, V. *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 841.
- [14] (a) Yadav, G. D.; Desai, N. M. *Catal. Commun.* **2006**, *7*, 325.
- (b) Haibach, M. C.; Guan, C. J.; Wang, D. Y.; Li, B.; Lease, N.; Steffens, A. M.; Karsten, K. J.; Goldman, A. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15062.
- (c) Zang, Y.; Ojima, I. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 4013.
- (d) Ravi, K. G. S.; Chang, C.-W.; Chein, R.-J. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 1031.
- [15] Murai, M.; Origuchi, K.; Takai, K. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 3828.
- [16] (a) Huo, J.-P.; Luo, J.-C.; Wu, W.; Xiong, J.-F.; Mo, G.-Z.; Wang, Z.-Y. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 11850.
- (b) Huo, J.-P.; Deng, G.-H.; Wu, W.; Xiong, J.-F.; Zhong, M.-L.; Wang, Z.-Y. *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 1779.
- (c) Xue, F.-L.; Qi, J.; Peng, P.; Mo, G.-Z.; Wang, Z.-Y. *Lett. Org. Chem.* **2014**, *11*, 64.
- (d) Xue, F.-L.; Peng, P.; Shi, J.; Zhong, M.-L.; Wang, Z.-Y. *Synth. Commun.* **2014**, *44*, 1944.
- (e) Tan, Y.-H.; Li, J.-X.; Huo, J.-P.; Xue, F.-L.; Wang, Z.-Y. *Synth. Commun.* **2014**, *44*, 2974.
- [17] (a) Li, J.-X.; Xue, F.-L.; Tan, Y.-H.; Luo, S.-H.; Wang, Z.-Y. *Acta Chim. Sinica* **2011**, *69*, 1688 (in Chinese).
(李建晓, 薛福玲, 谭越河, 罗时荷, 汪朝阳, 化学学报, **2011**, *69*, 1688.)
- (b) Li, J.-X.; Wang, Z.-Y.; Xue, F.-L.; Luo, S.-H. *Acta Chim. Sinica* **2011**, *69*, 2835 (in Chinese).
(李建晓, 汪朝阳, 薛福玲, 罗时荷, 化学学报, **2011**, *69*, 2835.)
- [18] Tang, B.-X.; Zhang, Y.-H.; Song, R.-J.; Tang, D.-J.; Deng, G.-B.; Wang, Z.-Q.; Xie, Y.-X.; Xia, Y.-Z.; Li, J.-H. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 2837.
- [19] (a) Orzeszko, B.; Melon-Ksyta, D.; Orzeszko, A. *Synth. Commun.* **2002**, *32*, 3425.
- (b) Kishikawa, K.; Inoue, T.; Sasaki, Y.; Aikyo, S.; Kohmoto, S.; Takahashi, M. *Soft Matter* **2011**, *7*, 7532.

(Zhao, X.)