

一类具有  $C_2$  对称性的轴手性马来酰亚胺类化合物的合成符立言<sup>a,b</sup> 吉保明<sup>\*,a</sup> 杜晨霞<sup>b</sup><sup>(a)</sup> 洛阳师范学院化学化工学院 洛阳 471022)<sup>(b)</sup> 郑州大学化学与分子工程学院 郑州 450001)

**摘要** 以廉价易得的顺丁烯二酸酐和(R)-1,1'-联二萘酚(BINOL)为起始原料, 通过 Williamson 醚合成法、Suzuki 偶联反应、脱保护基等 6 步反应, 以 6.2%~16% 的总收率合成了一类具有  $C_2$  对称性的轴手性酰亚胺类化合物, 并通过  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, HRMS, IR 等手段对其结构进行了表征。

**关键词** 酰亚胺; 联萘酚; 有机合成; 手性

Synthesis of a New Class of Chiral Maleimide Derivatives with  $C_2$ -SymmetryFu, Liyan<sup>a,b</sup> Ji, Baoming<sup>\*,a</sup> Du, Chenxia<sup>b</sup><sup>(a)</sup> College of Chemistry and Chemical Engineering, Luoyang Normal University, Luoyang 471022)<sup>(b)</sup> College of Chemistry and Molecular Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001)

**Abstract** Starting from the readily available maleic anhydride and (R)-1,1'-bi-2-naphthol (BINOL), an efficient method for the synthesis of a new class of chiral maleimide derivatives with  $C_2$ -symmetry was described, involving Williamson ether synthesis, Suzuki coupling reaction and deprotection reaction by microwave to give 3,4-[(R)-3,3'-diaryl-1,1'-binaphthyl-2,2'-dioxy]-maleimides in 6.2%~16% yields. Moreover, the structures of the target compound and key intermediates were confirmed by  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, HRMS and IR techniques.

**Keywords** imide; BINOL; organic synthesis; chirality

手性 1,1'-联二萘酚(简称 BINOL)及其衍生物是一类具有  $C_2$  对称性的轴手性化合物, 因其独特的立体化学性质, 可同时作为手性配体或有机小分子催化剂广泛应用于不对称催化和手性识别研究<sup>[1]</sup>。例如不对称 Diels-Alder 反应、杂 Diels-Alder 反应、不对称烷基化反应、不对称羟醛缩合反应等。以具有  $C_2$  对称性的 BINOL 作为手性源, 对其酚羟基进行修饰或取代, 并在其萘环上 2,2' 和 3,3' 位引入官能团是一种制作新型手性有机小分子催化剂的经典方法<sup>[2]</sup>。例如近十年受到广泛关注的手性磷酸类有机小分子催化剂<sup>[3~6]</sup>, 就是利用联萘基团提供手性源并连接催化活性基团。

马来酰亚胺, 即顺丁烯二酰亚胺, 含有两个羰基和一个 N-H 键结构, 其衍生物因其生物活性<sup>[7]</sup>广泛应用于抗癌<sup>[8~12]</sup>、心血管疾病<sup>[13]</sup>、糖尿病<sup>[14,15]</sup>等医药领域, 具

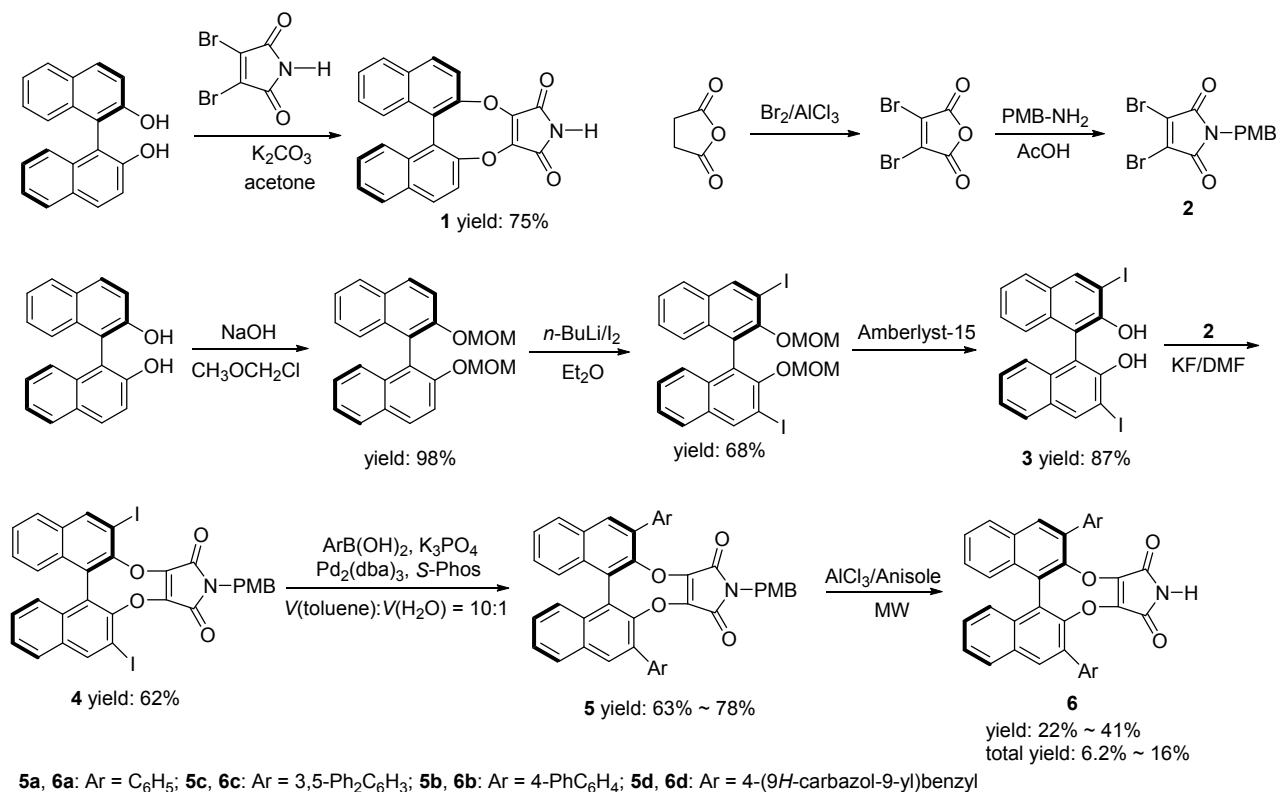
有手性时还可作为手性催化剂<sup>[16]</sup>和手性助剂<sup>[17]</sup>应用于不对称催化。Brenet 等<sup>[16,18]</sup>首次将 BINOL 作为手性源与马来酰亚胺结构相结合, 合成了一系列具有  $C_2$  对称性的轴手性酰亚胺化合物, 并将其应用于催化不对称反应。在其报道中仅有化合物 **1** (Scheme 1), 具有 N-H 结构, 而在 BINOL 萘环上进行修饰的酰亚胺类化合物至今未见文献报道。因此, 制备这一类新的  $C_2$  对称性的轴手性酰亚胺化合物并探究其催化活性具有重要的理论和现实意义。本文以廉价易得的(R)-BINOL 和顺丁烯二酸酐为起始原料, 经过 Williamson 醚合成法、Suzuki 偶联反应、脱保护基等 6 步反应合成了一系列具有  $C_2$  对称性的轴手性酰亚胺类化合物 **6a**, **6b**, **6c** 和 **6d**, 合成路线见 Scheme 1。

\* Corresponding author. E-mail: lyhxxjbm@126.com

Received March 1, 2017; revised June 7, 2017; published online June 23, 2017.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21372112).

国家自然科学基金(No. 21372112)资助项目。



图式 1 手性酰亚胺的合成路线  
Scheme 1 Synthetic method of chiral maleimide

## 1 结果与讨论

### 1.1 路线设计与中间体的合成

在 Brenet 等<sup>[18]</sup>的报道中, 化合物 **1** 直接使用 (*R*)-BINOL 与 3,4-二溴马来酰亚胺反应, 在 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)中, 以 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 作碱, 通过 Williamson 醚合成法, 收率仅有 16%。而我们直接使用 (*R*)-BINOL 与 3,4-二溴马来酰亚胺反应, 在无水丙酮中, 以 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 作碱, 化合物 **1** 的收率可以提高到 75%。图 1 为其分子晶体结构(CCDC 号 1546521)。然而我们在参照 **1** 的合成方法利用 BINOL 衍生物 **3** 与 3,4-二溴马来酰亚胺反应制备 **6** 的衍生物时, 发现 3,4-二溴马来酰亚胺会发生分解, 此现象和文献报道<sup>[18]</sup>的结果相吻合。无论是用无水丙酮、DMF 或乙腈作溶剂, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、KF 或三乙胺作碱都无法得到目标产物。

因此, 我们改变了合成路线, 以顺丁烯二酸酐为原料制备了带有 N-PMB 保护基的 3,4-二溴马来酰亚胺衍生物 **2**<sup>[19]</sup>, 通过 Williamson 醚合成法, **2** 与化合物 **3** 反应, 用无水 DMF 作溶剂, KF 作碱, 以 62% 的收率成功制备了中间体化合物 **4**, 进一步利用各种各样的芳基硼酸与化合物 **4** 进行的 Suzuki 偶联反应得到了中间体 **5a~5d**。当芳基为 2-萘基、3-菲基、1-萘基芳基硼酸时没有得到相应的化合物 **5**, 推测原因可能是芳基硼酸的芳基基团

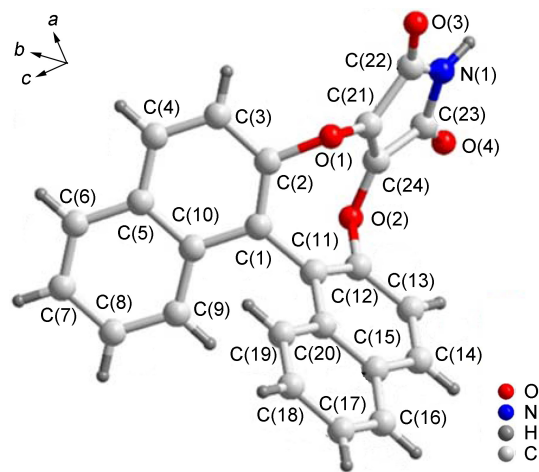


图 1 化合物 **1** 的分子结构  
Figure 1 Molecular structure of **1**

空间位阻过大所致。

### 1.2 保护基的脱除

尽管 PMB 是常用的酰胺保护基之一<sup>[20]</sup>, 化合物 **5a** 在 Anisole/AlCl<sub>3</sub><sup>[21]</sup>、Anisole/TFA<sup>[12,22]</sup>、TFA<sup>[22,23]</sup>、CAN<sup>[24]</sup>、甲磺酸<sup>[13]</sup>、HCl/1,4-二氧六环<sup>[20]</sup>、*n*-BuLi/O<sub>2</sub><sup>[10, 25]</sup>、Pd(OH)<sub>2</sub>/H<sub>2</sub><sup>[11]</sup>等多种反应体系中, 均无法脱除 PMB 保护基。最终我们在 Anisole/AlCl<sub>3</sub> 体系中, 微波作

用下成功地脱除了化合物 **5** 的 PMB 保护基<sup>[12]</sup>, 制得化合物 **6a**(表 1)。

表 1 化合物 **6** 的产率  
Table 1 Yield of compound **6**

| Compd.    | Yield <sup>a</sup> /% | Total yield <sup>b</sup> /% |
|-----------|-----------------------|-----------------------------|
| <b>6a</b> | 41                    | 9.3                         |
| <b>6b</b> | 30                    | 7.0                         |
| <b>6c</b> | 61                    | 16                          |
| <b>6f</b> | 22                    | 6.2                         |

<sup>a</sup> Isolated yield; <sup>b</sup> (*R*)-BINOL as the starting compound.

在得到最终产物后, 我们尝试将其作为有机小分子催化剂应用于环氧化物的不对称开环<sup>[26,27]</sup>反应和环状酮的不对称 Baeyer-Villiger 氧化反应<sup>[5,6]</sup>中, 遗憾的是所得产物均接近外消旋体。

## 2 结论

以顺丁烯二酸酐和(*R*)-BINOL 为起始原料, 制备了一系列具有 C<sub>2</sub> 对称性的轴手性酰亚胺类化合物, 该类化合物结构较为新颖, 有作为手性配体和有机小分子催化剂的发展前景。本文中经过大量实验筛选出的反应体系, 为合成手性酰亚胺类化合物提供了一种有效、稳定的新途径。

## 3 实验部分

### 3.1 仪器与试剂

瑞士 BRUKER 公司 AVANCE 400 MHz 核磁共振仪; 美国 CEM 公司 DISCOVER SP 单模微波合成仪; 美国 Agilent 公司 1290-6540 Q-ToF 超高效液相-高分辨质谱联用仪, ESI 为离子源; 日本岛津 SHIMADZU 公司 IRAffinity-1S 傅立叶变换红外光谱仪(KBr 压片法测定); 美国 Perkin Elmer 股份有限公司 341 号旋光仪; 北京福凯仪器有限公司 X-6A 精密显微熔点仪。所用试剂均为市售化学纯或分析纯, 所用无水试剂均经实验室再次除水后使用。

### 3.2 实验方法

#### 3.2.1 3,4-[(*R*)-(1,1'-联萘)-2,2'-二氧基]-马来酰亚胺(**1**)的合成

在氮气氛围下, 将 0.858 g (3.0 mmol) (*R*)-BINOL 和 0.828 g (6.0 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 置于 100 mL 圆底烧瓶中, 然后加入 60 mL 无水丙酮, 搅拌回流状态下滴入溶有 0.765 g (3.0 mmol) 3,4-二溴马来酰亚胺的 20 mL 丙酮溶液, 搅拌回流 5 h 后再补加 0.153 g (0.6 mmol) 3,4-二溴马来酰亚胺, 继续反应 3 h, 薄层色谱(TLC)检测反应完毕, 冷却至室温。减压除去溶剂丙酮, 向残余物中加入适量蒸馏水(约 30 mL), 然后用二氯甲烷萃取(25 mL ×

4), 合并有机相, 饱和食盐水洗涤, 无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥, 柱色谱分离[*V*(乙酸乙酯): *V*(石油醚) = 1 : 6]得白色固体 0.853 g, 产率 75%。m.p. > 290 °C (文献值<sup>[18]</sup> m.p. > 350 °C); [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup> + 313.9 (*c* 0.60, CDCl<sub>3</sub>); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 8.06 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.96 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.54~7.49 (m, 4H), 7.31 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.12 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 6.84 (bs, 1H)。

#### 3.2.2 部分中间体的合成

*N*-PMB 保护的 3,4-二溴马来酰亚胺(**2**)和(*R*)-BINOL 衍生物 **3** 参照文献[4, 15, 28]的方法合成。

#### 3.2.3 *N*-对甲氧基苄基-3,4-[(*R*)-3,3'-二碘-1,1'-联萘-2,2'-二氧基]-马来酰亚胺(**4**)的合成

在氮气氛围下, 将 0.375 g (1.0 mmol) *N*-对甲氧基苄基-3,4-二溴马来酰亚胺(**2**)、0.592 g (1.1 mmol) (*R*)-3,3'-二碘-2,2'-二羟基-1,1'-联萘(**3**)和 0.581 g (10.0 mmol) 氟化钾置于 25 mL 圆底烧瓶中, 加入 10 mL 无水 DMF, 油浴加热至 75 °C, 搅拌反应 24 h, 冷至室温, 向体系中加入 20 mL 蒸馏水, 用乙酸乙酯萃取(15 mL × 4), 合并有机相, 用饱和食盐水充分洗涤, 无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥, 柱色谱分离[*V*(乙酸乙酯): *V*(石油醚) = 1 : 25]得黄色固体 0.466 g, 产率 62%。m.p. 183~185 °C; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup> + 255.7 (*c* 0.60, CDCl<sub>3</sub>); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 8.59 (s, 2H), 7.83 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.53~7.47 (m, 2H), 7.35~7.27 (m, 4H), 7.01 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 6.86~6.81 (m, 2H), 4.72~4.58 (m, 2H), 3.78 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 163.5, 159.4, 149.3, 141.8, 137.1, 133.3, 132.7, 130.0, 128.4, 128.0, 127.3, 127.3, 126.6, 124.6, 114.2, 87.9, 55.4, 41.0; IR (KBr)  $\nu$ : 3033, 1727, 1506, 1396, 1230, 975, 754 cm<sup>-1</sup>. HRMS (ESI<sup>+</sup>) calcd for C<sub>32</sub>H<sub>20</sub>I<sub>2</sub>NO<sub>5</sub> [M+H]<sup>+</sup> 751.9425; found 751.9427。

#### 3.2.4 偶联产物 **5a**~**5d** 的合成

在氮气氛围下, 将 *N*-对甲氧基苄基-3,4-[(*R*)-3,3'-二碘-1,1'-联萘-2,2'-二氧基]-马来酰亚胺(**4**) (1.0 mmol)、有机硼酸(3.0 mmol)、Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (55 mg, 0.05 mmol)、*S*-Phos (50 mg, 0.1 mmol) 和磷酸钾(1.3 g, 6.0 mmol) 置于 25 mL 圆底烧瓶中, 加入 10 mL 甲苯和 1 mL 水, 加热至 50 °C, 搅拌反应 5 h, TLC 检测反应完毕, 冷至室温, 减压除去部分溶剂, 向残余物中加入 20 mL 水, 用二氯甲烷萃取(15 mL × 4), 合并有机相, 饱和食盐水洗涤, 无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥, 柱色谱分离[*V*(乙酸乙酯): *V*(石油醚) = 1 : 20] (**5a**~**5c**)及[*V*(二氯甲烷): *V*(石油醚) = 1 : 4] (**5d**)得目标产物。

*N*-对甲氧基苄基-3,4-[(*R*)-3,3'-二苯基-1,1'-联萘-2,2'-二氧基]-马来酰亚胺(**5a**): 黄色固体, 产率 63%。m.p. 216~217 °C; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup> + 261.1 (*c* 0.60, CDCl<sub>3</sub>); <sup>1</sup>H

NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.04 (s, 2H), 7.97 (d,  $J=8.2$  Hz, 2H), 7.56~7.51 (m, 6H), 7.43~7.42 (m, 6H), 7.36 (t,  $J=7.5$  Hz, 2H), 7.29~7.25 (m, 2H), 6.91 (d,  $J=8.5$  Hz, 2H), 6.73 (d,  $J=8.6$  Hz, 2H), 4.25 (d,  $J=14.8$  Hz, 1H), 4.19 (d,  $J=14.8$  Hz, 1H), 3.77 (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 163.2, 159.2, 148.7, 138.0, 136.2, 134.4, 132.5, 132.1, 132.0, 130.2, 129.7, 128.7, 128.4, 128.3, 128.1, 127.3, 126.8, 126.7, 125.0, 113.9, 55.4, 40.2; IR (KBr)  $\nu$ : 3044, 1717, 1672, 1506, 1396, 1233, 743  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS ( $\text{ESI}^+$ ) calcd for  $\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{NO}_5$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  652.2119, found 652.2120.

*N*-对甲氧基苄基-3,4-[(*R*)-3,3'-二(4-苯基苯基)-1,1'-联萘-2,2'-二氧基]-马来酰亚胺(**5b**): 浅黄色固体, 产率 65%. m.p. 198~200  $^{\circ}\text{C}$ ;  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 35.9$  ( $c$  0.60,  $\text{CDCl}_3$ );  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.12 (s, 2H), 8.00 (d,  $J=8.2$  Hz, 2H), 7.71~7.68 (m, 4H), 7.66 (d,  $J=3.8$  Hz, 8H), 7.58~7.53 (m, 2H), 7.48 (t,  $J=7.6$  Hz, 4H), 7.38 (ddd,  $J=7.4, 2.5, 1.3$  Hz, 4H), 7.31 (d,  $J=8.4$  Hz, 2H), 6.87 (d,  $J=8.7$  Hz, 2H), 6.63~6.57 (m, 2H), 4.19 (s, 2H), 3.67 (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 163.1, 159.1, 148.8, 141.0, 140.8, 138.1, 135.1, 133.9, 132.5, 132.1, 130.6, 129.7, 128.9, 128.7, 128.5, 127.5, 127.4, 127.0, 126.8, 126.7, 125.2, 113.8, 55.3, 40.3; IR (KBr)  $\nu$ : 3022, 1717, 1672, 1506, 1385, 1241, 754  $\text{cm}^{-1}$ , HRMS ( $\text{ESI}^+$ ) calcd for  $\text{C}_{56}\text{H}_{38}\text{NO}_5$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  804.2745, found 804.2743.

*N*-对甲氧基苄基-3,4-[(*R*)-3,3'-二(3,5-二苯基苯基)-1,1'-联萘-2,2'-二氧基]-马来酰亚胺(**5c**): 白色固体, 产率 75%. m.p. 209~211  $^{\circ}\text{C}$ ;  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 65.7$  ( $c$  0.60,  $\text{CDCl}_3$ );  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.21 (s, 2H), 8.03 (d,  $J=8.2$  Hz, 2H), 7.90 (t,  $J=1.6$  Hz, 2H), 7.84 (d,  $J=1.6$  Hz, 4H), 7.79 (d,  $J=1.3$  Hz, 4H), 7.77 (s, 4H), 7.60~7.55 (m, 2H), 7.48 (s, 2H), 7.46 (s, 4H), 7.44 (s, 2H), 7.40 (d,  $J=1.1$  Hz, 1H), 7.38 (d,  $J=1.3$  Hz, 2H), 7.36 (d,  $J=2.2$  Hz, 3H), 7.35 (d,  $J=1.1$  Hz, 1H), 7.34 (s, 1H), 6.63 (d,  $J=8.6$  Hz, 2H), 6.23 (d,  $J=8.7$  Hz, 2H), 4.17 (d,  $J=14.9$  Hz, 1H), 3.43 (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 163.0, 158.8, 148.7, 141.8, 141.3, 138.1, 136.9, 134.2, 132.5, 132.2, 132.1, 129.2, 128.9, 128.5, 128.3, 128.2, 127.6, 127.6, 127.5, 126.9, 126.7, 125.8, 125.3, 113.7, 55.1, 39.9; IR (KBr)  $\nu$ : 3033, 1717, 1661, 1506, 1385, 1218, 754  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS ( $\text{ESI}^+$ ) calcd for  $\text{C}_{68}\text{H}_{46}\text{NO}_5$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  956.3371, found 956.3369.

*N*-对甲氧基苄基-3,4-[(*R*)-3,3'-二[4-(9*H*-咔唑-9-基)苯基]-1,1'-联萘-2,2'-二氧基]-马来酰亚胺(**5d**): 白色片状固体, 产率 78%. m.p. 247~249  $^{\circ}\text{C}$ ;  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 58.6$  ( $c$

0.60,  $\text{CDCl}_3$ );  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.24~8.19 (m, 6H), 8.09 (d,  $J=7.6$  Hz, 2H), 7.80 (d,  $J=6.4$  Hz, 4H), 7.70~7.59 (m, 10H), 7.52~7.46 (m, 8H), 7.36~7.28 (m, 4H), 6.91 (d,  $J=6.8$  Hz, 2H), 6.32 (d,  $J=6.8$  Hz, 2H), 4.32 (d,  $J=14.0$  Hz, 1H), 4.22 (d,  $J=14.8$  Hz, 1H), 3.27 (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 162.9, 159.0, 148.8, 141.1, 138.3, 137.6, 135.1, 133.7, 132.6, 132.0, 131.9, 131.7, 129.8, 128.6, 128.3, 127.6, 127.1, 127.0, 126.8, 126.1, 125.2, 123.5, 120.4, 120.1, 113.7, 110.3, 54.8, 40.5; IR (KBr)  $\nu$ : 3056, 1727, 1528, 1440, 1318, 1230, 743  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS ( $\text{ESI}^+$ ) calcd for  $\text{C}_{68}\text{H}_{44}\text{N}_3\text{O}_5$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  982.3275, found 982.3276.

### 3.2.3 手性马来酰亚胺衍生物 **6a**~**6d** 的合成

分别将偶联产物 **5a**~**5d** (1.0 mmol) 和无水  $\text{AlCl}_3$  (5.0 mmol) 置于 15 mL 微波反应瓶中, 加入 10 mL 苯甲醚, 10 min 加热至 145  $^{\circ}\text{C}$  反应 40 min, 功率 200 Hz, 冷至室温, 然后向体系中加入 20 mL 乙酸乙酯和 20 mL 水, 分出有机相, 水相用乙酸乙酯萃取 (15 mL  $\times$  4), 合并有机相, 用饱和食盐水洗涤, 无水硫酸钠干燥, 柱色谱分离 [ $V$ (乙酸乙酯):  $V$ (石油醚)=1:20] (**6a**~**6c**) 及 [ $V$ (二氯甲烷):  $V$ (石油醚)=1:4] (**6d**), 得目标化合物 **6a**~**6d**.

3,4-[(*R*)-3,3'-二苯基-1,1'-联萘-2,2'-二氧基]-马来酰亚胺(**6a**): 浅黄色固体, 产率 41%. m.p. 249~250  $^{\circ}\text{C}$ ;  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 313.9$  ( $c$  0.60,  $\text{CDCl}_3$ );  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.11 (s, 2H), 8.03 (d,  $J=8.0$  Hz, 2H), 7.63 (d,  $J=8.0$  Hz, 4H), 7.58 (t,  $J=7.4$  Hz, 2H), 7.50~7.39 (m, 8H), 7.33 (d,  $J=8.4$  Hz, 2H), 6.53 (s, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 162.5, 148.5, 138.4, 136.1, 134.3, 132.5, 132.2, 132.1, 130.2, 128.5, 128.4, 128.2, 127.4, 126.8, 126.7, 125.0; IR (KBr)  $\nu$ : 3052, 1732, 1683, 1506, 1418, 1312, 1201, 758, 687  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS ( $\text{ESI}^+$ ) calcd for  $\text{C}_{36}\text{H}_{22}\text{NO}_4$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  532.1543, found 532.1545.

3,4-[(*R*)-3,3'-二(4-苯基苯基)-1,1'-联萘-2,2'-二氧基]-马来酰亚胺(**6b**): 浅黄色固体, 产率 30%. m.p. 245~247  $^{\circ}\text{C}$ ;  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} - 24.7$  ( $c$  0.60,  $\text{CDCl}_3$ );  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.16 (s, 2H), 8.16 (s, 2H), 8.03 (d,  $J=8.2$  Hz, 2H), 8.03 (d,  $J=8.2$  Hz, 2H), 7.88~7.63 (m, 13H), 7.75~7.66 (m, 12H), 7.60~7.54 (m, 2H), 7.62~7.51 (m, 2H), 7.45 (t,  $J=7.6$  Hz, 4H), 7.51~7.25 (m, 12H), 7.41~7.29 (m, 6H), 6.38 (s, 1H), 6.38 (s, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 162.5, 148.6, 140.9, 140.8, 138.4, 135.0, 133.8, 132.6, 132.2, 132.1, 130.7, 128.9, 128.5, 127.5, 127.4, 127.3, 127.1, 126.9, 126.7, 125.2; IR (KBr)  $\nu$ : 3052, 1744, 1661, 1489, 1330, 1201, 754  $\text{cm}^{-1}$ .

HRMS (ESI<sup>+</sup>) calcd for C<sub>48</sub>H<sub>30</sub>NO<sub>4</sub> [M+H]<sup>+</sup> 684.2169, found 684.2171.

3,4-[(R)-3,3'-二(3,5-二苯基苯基)-1,1'-联萘-2,2'-二氧基]-马来酰亚胺(**6c**): 白色固体, 产率 61%. m.p. 253~255 °C; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup> -47.9 (c 0.60, CDCl<sub>3</sub>); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 8.27 (s, 2H), 8.08 (d, *J*=8.4 Hz, 2H), 7.89~7.88 (m, 6H), 7.79~7.77 (m, 8H), 7.62 (d, *J*=6.8 Hz, 1H), 7.60 (d, *J*=6.8 Hz, 1H), 7.47~7.42 (m, 11H), 7.39~7.34 (m, 5H), 6.42 (s, 1H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 171.3, 162.5, 148.6, 141.9, 141.2, 138.5, 136.7, 134.1, 132.6, 132.3, 132.2, 128.9, 128.6, 128.2, 127.6, 127.0, 126.7, 125.9, 125.3; IR (KBr)  $\nu$ : 3033, 1738, 1506, 1318, 1207, 842, 743 cm<sup>-1</sup>. HRMS (ESI<sup>+</sup>) calcd for C<sub>60</sub>H<sub>38</sub>NO<sub>4</sub> [M+H]<sup>+</sup> 836.2795, found 836.2793.

3,4-[(R)-3,3'-二[4-(9H-呋唑-9-基)苯基]-1,1'-联萘-2,2'-二氧基]-马来酰亚胺(**6d**): 白色固体, 产率 22%. m.p. 284~286 °C; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup> -26.6 (c 0.60, CDCl<sub>3</sub>); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 8.25 (s, 2H), 8.16 (d, *J*=7.7 Hz, 4H), 8.09 (d, *J*=8.2 Hz, 2H), 7.88 (d, *J*=8.4 Hz, 4H), 7.69 (d, *J*=8.4 Hz, 4H), 7.65~7.57 (m, 6H), 7.45 (dd, *J*=11.4, 4.1 Hz, 6H), 7.38 (d, *J*=8.4 Hz, 2H), 7.30 (dd, *J*=11.0, 3.9 Hz, 4H), 6.48 (s, 1H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 162.4, 148.5, 141.1, 138.6, 137.7, 135.0, 133.5, 132.7, 132.1, 131.8, 128.6, 127.7, 127.1, 126.8, 126.2, 125.2, 123.6, 120.4, 120.1, 110.1; IR (KBr)  $\nu$ : 3056, 1750, 1518, 1440, 1318, 1218, 743 cm<sup>-1</sup>. HRMS (ESI<sup>+</sup>) calcd for C<sub>60</sub>H<sub>36</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [M+H]<sup>+</sup> 862.2700, found 862.2702.

**辅助材料(Supporting Information)** 新化合物的 <sup>1</sup>H NMR 和 <sup>13</sup>C NMR 谱图, 化合物 **1** 的晶体结构数据. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

## References

- [1] Hu, Y.-F. In *Modern Organic Synthesis Reagents*, Vol. 4, Chemical Industry Press, Beijing, **2011**, p. 97 (in Chinese).

- (胡跃飞, 现代有机合成试剂, 第四卷, 化学工业出版社, 北京, **2011**, p. 97.)
- [2] Pu, L. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2405.
- [3] Gao, Y.-J.; Yang, L.-H.; Song, S.-J.; Ma, J.-J.; Tang, R.-X.; Bian, R.-H.; Liu, H.-Y.; Wu, Q.-H.; Wang, C. *Chin. J. Org. Chem.* **2008**, 28, 8 (in Chinese).  
(高勇军, 杨丽华, 宋双居, 马晶军, 唐然肖, 边瑞环, 刘海燕, 吴秋华, 王春, 有机化学, **2008**, 28, 8.)
- [4] Chen, Y. Y.; Jiang, Y. J.; Fan, Y. S.; Sha, D.; Wang, Q. F.; Zhang, G.; Zheng, L.; Zhang, S. *Tetrahedron: Asymmetry* **2012**, 23, 904.
- [5] Xu, S.; Wang, Z.; Zhang, X.; Ding, K. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 110.
- [6] Xu, S.; Wang, Z.; Li, Y.; Zhang, X.; Wang, H.; Ding, K. *Chem.-Eur. J.* **2010**, 16, 3021.
- [7] Sengoku, T.; Murata, Y.; Aso, Y.; Kawakami, A.; Inuzuka, T.; Sakamoto, M.; Takahashi, M.; Yoda, H. *Org. Lett.* **2015**, 17, 5846.
- [8] Marminon, C.; Pierre, A.; Pfeiffer, B.; Perez, V.; Leonce, S.; Renard, P.; Prudhomme, M. *Bioorg. Med. Chem.* **2003**, 11, 679.
- [9] Wang, K.; Yan, Z.; Wang, N.; Liu, Z. Z. *Chin. Chem. Lett.* **2012**, 23, 462.
- [10] Rigby, J. H.; Mateo, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12655.
- [11] Rigby, J. H.; Maharoof, U. S. M.; Mateo, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6624.
- [12] Awuah, E.; Capretta, A. *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 3122.
- [13] Chung, J. Y. L.; Cai, C.; McMilliams, J. C.; Reamer, B. A.; Peter, G. D.; Cvetovich, R. J. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 10342.
- [14] Bartlett, S.; Nelson, A.; *Org. Biomol. Chem.* **2004**, 2, 2874.
- [15] Shen, L.; Prouty, C.; Conway, B. R.; Westover, L.; Xu, J. Z.; Look, R. A.; Chen, X.; Beavers, M. P.; Roberts, J.; Murray, W. V.; Demarest, K. T.; Kuo, H. *Bioorg. Med. Chem.* **2004**, 12, 1239.
- [16] Brenet, S.; Berthiol, F.; Einhorn, J. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 8094.
- [17] Paik, S.; Lee, J. Y. *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 1813.
- [18] Brenet, S.; Baptiste, B.; Philouze, C.; Berthiol, F.; Einhorn, J. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 1041.
- [19] Dubernet, M.; Caubert, V.; Guillard, J.; Claude, M.; Massuard, V. *Tetrahedron.* **2005**, 61, 4585.
- [20] Wuts, P. G. M.; Greene, T. W. *Greene's Protective Groups in Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, New Jersey, **2007**, p. 905.
- [21] Akiyama, T.; Takesue, Y.; Kumegawa, M.; Nishimoto, H.; Ozaki, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, 64, 2266.
- [22] Banwell, M. G.; Hamel, E.; Hockless, D. C. R.; Verdier-Pinard, P.; Willis, A. C.; Wong, D. J. *Bioorg. Med. Chem.* **2006**, 14, 4627.
- [23] Subramanyam, C. *Synth. Commun.* **1995**, 25, 761.
- [24] Zhou, X.; Liu, W. J.; Ye, J. L.; Huang, P. Q. *Tetrahedron* **2007**, 63, 6346.
- [25] Williams, R. M.; Glinka, T.; Kwast, E.; Coffman, H.; Stille, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 808.
- [26] Kumar, M.; Kukhsana, I. K.; Saravanan, S.; Verma, S.; Jakhar, A.; Khan, N. H.; Abdi, S. H.; Bajaj, H. C. *Org. Lett.* **2014**, 16, 2798.
- [27] Roy, S.; Bhanja, P.; Islam, S. S.; Bhaumik, A.; Islam, S. M. *Chem. Commun.* **2016**, 52, 1871.
- [28] Goldys, A.; McErlean, C. S. P. *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 3985.

(Li, L.; Fan, Y.)