

三氯化铁催化合成 2,3-二氢苯并色原酮

丁晓友 徐 凡*

(苏州大学材料与化学化工学部 苏州 215123)

摘要 芳并吡喃-4-酮骨架存在于许多天然及合成的生物活性物质中, 因此发展其高效合成方法极具实用价值. 本工作以氯化铁为催化剂催化 3-甲基巴豆酸萘酯转化生成一系列 2,3-二氢苯并色原酮, 由原料通过发生 Fries 重排/氢烷氧化串联反应生成目标化合物. 该方法所用催化剂价廉易得, 转化效率较高, 为合成芳并吡喃-4-酮类化合物提供了一种经济、实用和高效的新方法.

关键词 三氯化铁; 芳并吡喃酮; 催化; Fries 重排; 氢烷氧化反应

Ferric Chloride Catalyzed Synthesis of 2,3-Dihydro-benzo[f]chromen-1-one

Ding, Xiaoyou Xu, Fan*

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University, Suzhou 215123)

Abstract Aromatic-fused pyran-4-one skeleton exists in many natural and synthetic biologically active materials. An efficient method for the transformation of naphthyl 3-methylcrotonate to 2,3-dihydro-benzo[f]chromen-1-one catalyzed by ferric chloride is described, which provides a practical process to afford this type of biologically important compounds in good yields using commercially available and inexpensive catalyst. A two-step mechanism involving Fries rearrangement and intramolecular hydroalkoxylation is proposed.

Keywords ferric chloride; aromatic-fused pyrone; catalysis; Fries rearrangement; hydroalkoxylation

芳并吡喃-4-酮是一类重要的含氧杂环. 很多芳并吡喃-4-酮衍生物在诸如抗肿瘤、抗炎、抗病毒等方面有很好的生物活性^[1], 同时芳并吡喃-4-酮也是合成芳并二氢吡喃、色烯、色满-4-醇等化合物的重要中间体. 基于此原因, 芳并吡喃-4-酮化合物的合成方法近年来受到化学家们的广泛关注, 已有不少的研究成果出现. 这些已被报道的合成路线大致分为三类, 其一为邻羟基芳乙酮的羟醛缩合/环化反应^[1d,2], 多需要计量碱的参与; 其二为多酚与 3-甲基巴豆酸的反应^[3]; 其三为 α,β -不饱和羧酸芳基酯的 Fries 重排/关环反应^[4], 均需要光引发或微波的促进. 另外, 已有的合成路线中或多或少还存在一些问题需要解决, 如贵金属催化剂的使用、多步反应等. 2016 年, Bunce 课题组^[5]首次以 20 mol% Bi(OTf)₃ 催化单酚和 3-甲基巴豆酸的直接反应, 高效地生成了芳并吡喃-4-酮化合物. 尽管如此, 鉴于芳并吡喃-4-酮化合物的丰富的生物活性和广阔的应用前景, 继续寻找条件

温和且经济高效的合成该类化合物的方法仍具有十分积极的意义.

铁元素在地壳中的含量排名第四, 是自然界中较为丰富的金属. 它不仅因易于获取而较为廉价, 更具有环境友好且生物相容性也较好的优势. 三价铁是优秀的经典 Lewis 酸, 其作为有机反应催化剂的例子不胜枚举, 近年来关于其成功应用于构建 C—C 键、C—N 键和 C—S 键的报道更是显著增多^[6]. 三氯化铁(FeCl₃)是最为价格低廉且用途广泛的商品化三价铁盐之一. 在此, 我们考察了三氯化铁作为 Lewis 酸催化的 3-甲基巴豆酸-2-萘酯的转化反应, 获得了较好的结果, 以较好的收率合成了一系列芳并吡喃-4-酮化合物.

1 结果与讨论

首先, 我们在以 3-甲基巴豆酸-2-萘酯(**1a**)为起始底

* Corresponding author. E-mail: xufan@suda.edu.cn

Received June 6, 2018; revised July 30, 2018; published online August 23, 2018.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21272168).

国家自然科学基金(No. 21272168)资助项目.

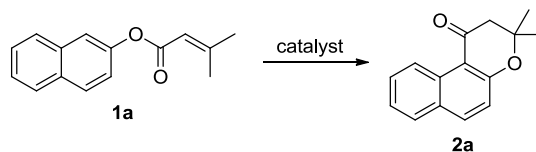
物的反应(表 1)中加入 10 mol% FeCl_3 作为催化剂. 反应在二氯乙烷(DCE)溶剂中 65 °C 进行 24 h 后, 经常规处理得到了预期的 3,3-二甲基-2,3-二氢苯并[f]色原-1-酮 (**2a**), 收率为 60%(表 1, Entry 1). 产物结构经核磁共振、高分辨质谱和红外检测得到了验证. 与此同时, 经典 Lewis 酸 ZnCl_2 、 YbCl_3 和 AlCl_3 也被用于同一反应, 但催化效果均不理想. 在金属中心相同的情况下, 三氟甲磺酸盐的路易斯酸性通常都比相应的氯化物的路易斯酸性强, 但在此反应中, $\text{Fe}(\text{OTf})_3$ 的催化活性(表 1, Entry 5)不及 FeCl_3 , 与 FeBr_3 的活性相似(表 1, Entry 6). 二价铁盐 FeCl_2 对反应几乎没有活性(表 1, Entry 7). 当我们用含结晶水的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 催化反应时, 只获得了 23% 的产物收率(表 1, Entry 8), 说明结晶水影响了 FeCl_3 的催化活性. 由于 FeCl_3 经济易得, 在选择 FeCl_3 作为反应最佳催化剂的情况下, 我们对反应的条件进行了一系列考察. 在被筛选的一系列溶剂中以 1,2-二氯乙烷(DCE)的效果最好(表 1, Entries 1, 9~16). 反应浓度和温度的提高均有利于反应收率的提升. 当 3-甲基巴豆酸-2-萘酯的反应浓度从 0.33 mol/L 上升至 2.5 mol/L, 反应温度

由 65 °C 提高到 DCE 的回流温度, 反应收率可上升到 94%(表 1, Entry 20). 为了提高反应效率, 我们亦对催化剂用量进行了考察, 发现当其由 10 mol% 降到 5 mol%, 反应的活性基本保持不变(表 1, Entry 21); 但继续下降的催化剂用量将导致反应收率的下降(表 1, Entry 22). 至此, 我们对 FeCl_3 催化 3-甲基巴豆酸-2-萘酯转化得到 3,3-二甲基-2,3-二氢苯并[f]色原-1-酮化合物的体系完成了条件的优化, 确定该反应的最佳反应条件为: 5 mol% FeCl_3 为催化剂, DCE 为溶剂, 反应浓度为 2.5 mol/L, 回流温度下反应 24 h.

为了了解此方法对合成 2,3-二氢苯并色原酮化合物的普适性, 我们对一系列不同取代的 3-甲基巴豆酸萘酯进行了试验, 结果见表 2. 在最优反应条件下, 不管是 3-甲基巴豆酸-2-萘酯还是 3-甲基巴豆酸-1-萘酯的反应都能顺利进行, 以中等到较高的收率得到目标化合物. 电子效应对反应活性有较大影响: 对于 3-甲基巴豆酸-2-萘酯类底物而言, 给电子基取代的底物的反应活性明显高于吸电子基取代的底物(表 2, Entries 2, 4 和 3, 5). 同一官能团取代在萘环的不同位置时反应活性也不同,

表 1 反应条件的优化^a

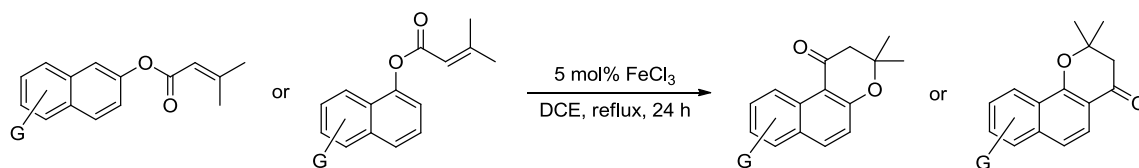
Table 1 Optimization of reaction conditions



Entry	Catalyst	Loading/mol%	Solvent	Solvent amount/mL	Temp./°C	Yield ^b /%
1	FeCl_3	10	DCE	1.5	65	60
2	ZnCl_2	10	DCE	1.5	65	16
3	YbCl_3	10	DCE	1.5	65	Trace
4	AlCl_3	10	DCE	1.5	65	Trace
5	$\text{Fe}(\text{OTf})_3$	10	DCE	1.5	65	37
6	FeBr_3	10	DCE	1.5	65	36
7	FeCl_2	10	DCE	1.5	65	Trace
8	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10	DCE	1.5	65	23
9	FeCl_3	10	PhCl	1.5	65	36
10	FeCl_3	10	CHCl_3	1.5	65	28
11	FeCl_3	10	CH_3NO_2	1.5	65	46
12	FeCl_3	10	Toluene	1.5	65	24
13	FeCl_3	10	DME	1.5	65	1
14	FeCl_3	10	Tetrahydrofuran	1.5	65	0
15	FeCl_3	10	1,4-Dioxane	1.5	65	7
16	FeCl_3	10	DMF	1.5	65	0
17	FeCl_3	10	DCE	1.0	65	77
18	FeCl_3	10	DCE	0.5	65	80
19	FeCl_3	10	DCE	0.2	65	82
20	FeCl_3	10	DCE	0.2	Reflux	94
21	FeCl_3	5	DCE	0.2	Reflux	93
22	FeCl_3	2	DCE	0.2	Reflux	86
23	FeCl_3	0	DCE	0.2	Reflux	0

^a Reaction conditions: 0.5 mmol of naphthalen-2-yl 3-methylbut-2-enoate, 24 h. ^b Determined through GC analysis using *n*-hexadecane as internal standard.

表 2 三氯化铁催化芳并吡喃-4-酮的合成^a
Table 2 FeCl₃ catalyzed synthesis of aromatic-fused pyrones



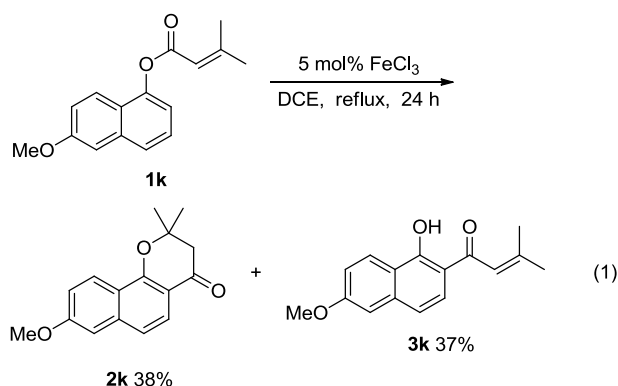
Entry	Substrate	Product	Yield ^b /%	Entry	Substrate	Product	Yield ^b /%
1			90	7			84
2			90	8			90
3			80	9			82
4			69	10			65
5			59	11 ^b			38
6			58				

^a Reaction conditions: 0.5 mmol of naphthyl 3-methylbut-2-enoate, 5 mol% FeCl₃, 0.2 mL DCE, reflux, 24 h. ^b 1-(1-Hydroxy-6-methoxynaphthalen-2-yl)-3-methylbut-2-en-1-one was obtained in 37% yield. ^b Isolated yield.

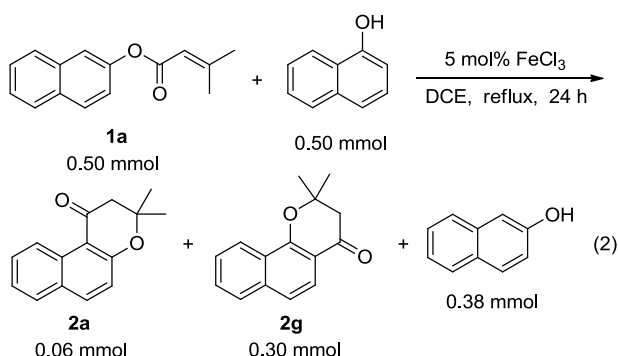
如取代基在 6 位时, 底物活性比在 7 位时要高(表 2, Entries 2~5). 3-甲基巴豆酸-1-萘酯的反应收率可以达

到 84% (表 2, Entry 7), 略低于 3-甲基巴豆酸-2-萘酯的反应收率. 这类底物的反应活性受取代基电子效应的影响规律也和 3-甲基巴豆酸-2-萘酯相似, 萘环的同一位置上带有给电子基时相应产物收率明显高于带有吸电子基时的情况(表 2, Entries 8~10). 当 3-甲基巴豆酸-1-萘酯的 6 位带有给电子基甲氧基时, 目标产物的收率仅为 38%, 但与此同时我们以 37% 的收率也分离到了仅发生 Fries 重排的 1-(1-羟基-6-甲氧基萘-2-基)-3-甲基丁-2-烯-1-酮(表 2, Entry 11).

我们认为反应生成目标物的过程应该是由 Fries 重排和氢烷氧化反应串联而成. 首先, 在拓展底物时发现 3-甲基巴豆酸-(6-甲氧基-1-萘)酯的反应不仅可以分离到 38% 收率的目标化合物 **2k** (表 2, Entry 11), 还以 37% 的收率得到了 1-(1-羟基-6-甲氧基萘-2-基)-3-甲基丁-2-烯-1-酮(**3k**) (Eq. 1), 其结构已经核磁共振氢谱得到验证. 这说明此反应首先经历了 Fries 重排过程.

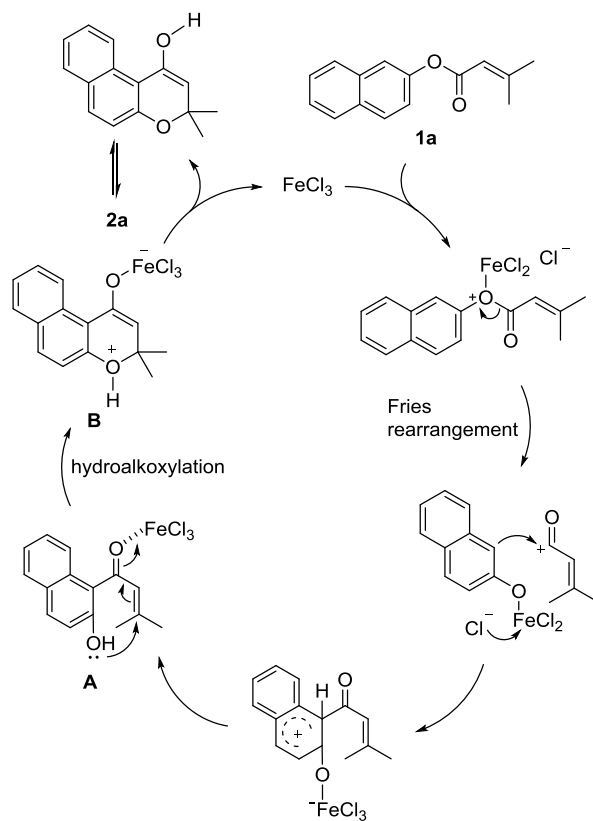


为进一步了解反应历程, 我们将等物质的量的 1-萘酚和 3-甲基巴豆酸-2-萘酯混合并在标准反应条件下进行反应. 结果显示, 反应除了生成 3-甲基巴豆酸-2-萘酯的转化产物 **2a**, 还生成了较大量的化合物 **2g** 和 2-萘酚 (Eq. 2). 这就意味着, 3-甲基巴豆酸-2-萘酯中的 3-甲基巴豆酰基部分在反应过程中离开了萘酚的氧原子, 其中少部分发生了正常的 Fries 重排/氢烷氧化反应得到 **2a**, 而大部分游离的酰基与 1-萘酚结合, 可能发生酯化/Fries 重排, 也可能直接发生付克酰基化, 继而进一步发



生氢烷氧化关环, 得到 **2g**. 结合游离 2-萘酚的获得, 这一结果很好地证明了此处发生的 Fries 重排是分子间类型的.

基于以上实验结果, 我们推测了 Scheme 1 所示的反应机理: FeCl_3 首先配位活化底物 3-甲基巴豆酸-2-萘酯; 受此作用酰氧键断裂, 3-甲基巴豆酰基部分成为酰基碳正离子离开萘酚氧, 在芳基上的活泼位置发生 Fries 重排, 得到中间体 **A**; **A** 在 FeCl_3 作用下进一步发生分子内氢烷氧化关环, 得到中间体 **B**; **B** 通过分子内的质子转移生成 2,3-二氢苯并色原酮并再生 FeCl_3 . 氯化铝、氯化铁、氯化锌均可引发 Fries 重排, 但文献检索的结果表明, 唯独氯化铁在催化氢烷氧化反应方面有突出的表现^[7]. 这可能是在本文讨论的反应中, 相较于其他 Lewis 酸, 氯化铁给出了最好结果的原因.



图式 1 可能的机理
Scheme 1 Proposed mechanism

2 结论

我们发展了一种 FeCl_3 有效催化的由 3-甲基巴豆酸萘酯直接转化生成 2,3-二氢苯并色原酮化合物的方法, 由原料通过发生 Fries 重排/氢烷氧化串联反应生成目标化合物. 该方法所用催化剂价廉易得, 转化效率较高, 为合成 2,3-二氢苯并色原酮类化合物提供了一种经济、实用和高效的新方法.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

熔点测定采用 XT-4 型双目显微熔点测定仪; 核磁测试用 Bruker 公司 400 MHz 核磁共振仪, 氘代氯仿为溶剂, TMS 为内标; 红外光谱在 Magna-500 红外光谱仪上测定; HRMS 在 Micromass GCT-TOF 质谱仪上测定. 溶剂均根据溶剂手册进行干燥处理之后蒸馏备用. 无水三氯化铁购自 Alfa Aesar 公司, 纯度 98%. 3-甲基巴豆酸芳基酯按文献方法合成^[8], 均经油泵减压 24 h 后充氩气保存备用.

3.2 实验方法

所有的反应都在氩气保护条件下进行. 向反应瓶中依次加入 3-甲基巴豆酸芳基酯(0.5 mmol)、FeCl₃(4 mg, 5 mol%)和 0.2 mL DCE, 搅拌, 回流反应 24 h. 将混合物转入分液漏斗中, 加入 10 mL 水, 充分振荡. 分出有机层, 水层用乙酸乙酯萃取 3 次, 每次 10 mL. 合并所有有机层, 以无水硫酸钠干燥, 旋转蒸发抽除乙酸乙酯后, 所得粗产物经硅胶柱层析[洗脱剂: V(乙酸乙酯): V(石油醚)=1:10]得到 2,3-二氢苯并色原酮化合物.

3,3-二甲基-2,3-二氢-1*H*-苯并[*f*]苯并吡喃-1-酮(**2a**): 深黄色固体, m.p. 76~77 °C(文献值^[5]: 78~80 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 9.34 (d, *J*=8.8 Hz, 1H), 7.74 (d, *J*=9.2 Hz, 1H), 7.58 (d, *J*=8.0 Hz, 1H), 7.49 (t, *J*=7.2 Hz, 1H), 7.26 (t, *J*=7.2 Hz, 1H), 6.91 (d, *J*=8.8 Hz, 1H), 2.69 (s, 2H), 1.38 (s, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 193.6, 162.0, 137.4, 131.3, 129.5, 128.8, 128.3, 125.6, 124.5, 119.4, 111.5, 79.4, 50.1, 26.3; IR ν: 2970, 1727, 1391, 1269, 1044, 831, 765, 738 cm⁻¹; HRMS (CI) calcd for C₁₅H₁₅O₂ ([M+H]⁺) 227.1067, found 227.1074.

8-甲氧基-3,3-二甲基-2,3-二氢-1*H*-苯并[*f*]苯并吡喃-1-酮(**2b**): 白色固体, m.p. 123~124 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 9.25 (d, *J*=9.6 Hz, 1H), 7.66 (d, *J*=9.2 Hz, 1H), 7.17~7.14 (m, 1H), 6.94~6.90 (m, 2H), 3.76 (s, 3H), 2.68 (s, 2H), 1.38 (s, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 193.8, 160.4, 156.4, 136.2, 130.1, 127.1, 126.1, 120.7, 119.8, 111.7, 107.5, 79.2, 55.2, 50.1, 26.3; IR ν: 2975, 1390, 1239, 1121, 1030, 840, 812, 765 cm⁻¹; HRMS (CI) calcd for C₁₆H₁₇O₃ ([M+H]⁺) 257.1172, found 257.1185.

9-甲氧基-3,3-二甲基-2,3-二氢-1*H*-苯并[*f*]苯并吡喃-1-酮(**2c**): 黄色固体, m.p. 42~43 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.89 (d, *J*=2.4 Hz, 1H), 7.66 (d, *J*=9.2 Hz, 1H), 7.46 (d, *J*=8.8 Hz, 1H), 6.91 (dd, *J*=8.8, 2.4 Hz, 1H), 6.76 (d, *J*=9.2 Hz, 1H), 3.85 (s, 3H), 2.68 (s, 2H),

1.38 (s, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 193.8, 162.6, 161.1, 137.1, 133.1, 129.7, 124.0, 116.5, 116.4, 110.9, 104.9, 79.2, 55.4, 50.2, 26.3; IR ν: 2969, 1731, 1387, 1232, 1123, 1052, 857, 822, 768 cm⁻¹; HRMS (CI) calcd for C₁₆H₁₇O₃ ([M+H]⁺) 257.1172, found 257.1177.

8-溴-3,3-二甲基-2,3-二氢-1*H*-苯并[*f*]苯并吡喃-1-酮(**2d**): 淡黄色固体, m.p. 127~128 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 9.30 (d, *J*=9.2 Hz, 1H), 7.81 (d, *J*=2.4 Hz, 1H), 7.74 (d, *J*=9.2 Hz, 1H), 7.63 (dd, *J*=9.2, 2.0 Hz, 1H), 7.04 (d, *J*=9.2 Hz, 1H), 2.80 (s, 2H), 1.50 (s, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 193.4, 162.0, 136.1, 132.4, 130.1, 129.8, 127.4, 120.7, 118.3, 111.4, 79.7, 50.0, 26.3; IR ν: 2957, 1730, 1371, 1245, 1074, 1035, 858, 838, 759 cm⁻¹; HRMS (CI) calcd for C₁₅H₁₄BrO₂ ([M+H]⁺) 305.0172, found 305.0174.

9-溴-3,3-二甲基-2,3-二氢-1*H*-苯并[*f*]苯并吡喃-1-酮(**2e**): 白色固体, m.p. 111~112 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 9.66 (d, *J*=2.0 Hz, 1H), 7.81 (d, *J*=9.2 Hz, 1H), 7.54 (d, *J*=8.8 Hz, 1H), 7.46 (dd, *J*=8.4, 2.0 Hz, 1H), 7.04 (d, *J*=8.8 Hz, 1H), 2.80 (s, 2H), 1.50 (s, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 193.2, 162.5, 137.0, 132.4, 129.7, 128.0, 128.0, 127.3, 124.7, 119.9, 110.6, 79.8, 50.0, 26.4; IR ν: 2971, 1383, 1242, 1071, 1037, 843, 822, 755 cm⁻¹; HRMS (CI) calcd for C₁₅H₁₄BrO₂ ([M+H]⁺) 305.0172, found 305.0180.

5-溴-3,3-二甲基-2,3-二氢-1*H*-苯并[*f*]苯并吡喃-1-酮(**2f**): 白色固体, m.p. 117~119 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 9.37 (d, *J*=8.4 Hz, 1H), 8.19 (s, 1H), 7.62~7.58 (m, 2H), 7.39 (t, *J*=7.6 Hz, 1H), 2.85 (s, 2H), 1.55 (s, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 193.4, 157.7, 139.8, 130.5, 130.0, 129.2, 127.5, 125.6, 125.3, 113.2, 112.7, 80.7, 49.9, 26.3; IR ν: 2978, 1386, 1243, 1047, 1025, 856, 768, 745 cm⁻¹; HRMS (CI) calcd for C₁₅H₁₄BrO₂ ([M+H]⁺) 305.0172, found 305.0176.

2,2-二甲基-2,3-二氢-4*H*-苯并[*h*]苯并吡喃-4-酮(**2g**): 淡黄色固体, m.p. 75~76 °C(文献值^[4c]: 76 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.29 (d, *J*=8.0 Hz, 1H), 7.84 (d, *J*=8.8 Hz, 1H), 7.73 (d, *J*=8.0 Hz, 1H), 7.56 (t, *J*=7.6 Hz, 1H), 7.48 (t, *J*=7.6 Hz, 1H), 7.33 (d, *J*=8.8 Hz, 1H), 2.79 (s, 2H), 1.54 (s, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 192.0, 158.1, 137.7, 129.4, 127.8, 126.0, 125.3, 123.7, 121.5, 120.3, 114.4, 80.3, 48.3, 26.6; IR ν: 2975, 1384, 1250, 1065, 809, 751 cm⁻¹; HRMS (CI) calcd for C₁₅H₁₅O₂ ([M+H]⁺) 227.1067, found 227.1077.

6-甲氧基-2,2-二甲基-2,3-二氢-4*H*-苯并[*h*]苯并吡

喃-4-酮(**2h**): 褐色固体, m.p. 128~129 °C (文献值^[9]: 120.5~121.5 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.25 (d, *J*=8.0 Hz, 1H), 8.18 (d, *J*=8.4 Hz, 1H), 7.59 (t, *J*=8.0 Hz, 1H), 7.51 (t, *J*=8.0 Hz, 1H), 7.10 (s, 1H), 3.96 (s, 3H), 2.78 (s, 2H), 1.53 (s, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 192.1, 152.9, 149.2, 130.3, 129.0, 126.6, 126.2, 123.5, 122.3, 113.8, 97.2, 79.9, 55.7, 48.4, 26.6; IR ν: 2965, 1384, 1263, 1100, 1064, 872, 845, 822, 764, 747 cm⁻¹; HRMS (CI) calcd for C₁₆H₁₇O₃ ([M+H]⁺) 257.1172, found 257.1177.

6-氯-2,2-二甲基-2,3-二氢-4*H*-苯并[*h*]苯并吡喃-4-酮(**2i**): 淡黄色固体, m.p. 109~110 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.32 (d, *J*=8.0 Hz, 1H), 8.17 (d, *J*=8.4 Hz, 1H), 7.91 (s, 1H), 7.70 (t, *J*=8.0 Hz, 1H), 7.56 (t, *J*=8.0 Hz, 1H), 2.80 (s, 2H), 1.56 (s, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 190.9, 157.0, 134.5, 130.4, 126.8, 126.6, 124.8, 124.1, 124.0, 121.2, 114.4, 80.9, 48.2, 26.6; IR ν: 2975, 1368, 1263, 1067, 1030, 892, 863, 804, 761 cm⁻¹; HRMS (CI) calcd for C₁₅H₁₄ClO₂ ([M+H]⁺) 261.0677, found 261.0683.

6-溴-2,2-二甲基-2,3-二氢-4*H*-苯并[*h*]苯并吡喃-4-酮(**2j**): 深黄色固体, m.p. 121~123 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.21 (d, *J*=8.4 Hz, 1H), 8.05~8.02 (m, 2H), 7.59 (t, *J*=8.0 Hz, 1H), 7.45 (t, *J*=8.0 Hz, 1H), 2.69 (s, 2H), 1.46 (s, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 190.8, 157.6, 135.6, 130.7, 127.4, 126.8, 126.7, 125.0, 124.1, 115.0, 114.1, 80.9, 48.2, 26.6; IR ν: 2973, 1735, 1388, 1262, 1066, 1028, 885, 861, 812, 760 cm⁻¹; HRMS (CI) calcd for C₁₅H₁₄BrO₂ ([M+H]⁺) 305.0172, found 305.0183.

8-甲氧基-2,2-二甲基-2,3-二氢-4*H*-苯并[*h*]苯并吡喃-4-酮(**2k**): 黄色固体, m.p. 119~121 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.20 (d, *J*=9.2 Hz, 1H), 7.81 (d, *J*=8.8 Hz, 1H), 7.24 (d, *J*=8.8 Hz, 1H), 7.13 (dd, *J*=9.2, 2.8 Hz, 1H), 7.06 (d, *J*=2.4 Hz, 1H), 3.92 (s, 3H), 2.79 (s, 2H), 1.55 (s, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 191.9, 160.7, 158.4, 139.9, 125.6, 122.5, 120.1, 119.4, 118.1, 113.3, 106.6, 80.3, 55.5, 48.4, 26.8; IR ν: 2982, 1387, 1256, 1122, 1069, 866, 820, 763 cm⁻¹; HRMS (CI) calcd for C₁₆H₁₇O₃ ([M+H]⁺) 257.1172, found 257.1176.

辅助材料(Supporting Information) 化合物 **2a~2k** 的 ¹H NMR 和 ¹³C NMR 图谱. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] (a) Shin, S. Y.; Yoon, H.; Ahn, S.; Kim, D. W.; Bae, D. H.; Koh, D.; Lee, Y. H.; Lim, Y. *Int. J. Mol. Sci.* **2013**, *14*, 16970.
(b) Jo, G.; Sung, S. H.; Lee, Y.; Kim, B. G.; Yoon, J. W.; Lee, H. O.; Ji, S. Y.; Koh, D.; Ahn, J. H.; Lim, Y. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2012**, *33*, 3841.
(c) Hegab, M. I.; Rashad, A. E.; Shamroukh, A. H.; Hamza, I. A. *J. Sulfur Chem.* **2006**, *27*, 213.
(d) Sarasija, M.; Sudershan, K.; Ashok, D.; Shivaraj. *Russ. J. Gen. Chem.* **2014**, *84*, 1622.
- [2] (a) Coelho, P. J.; Carvalho, L. M.; Vermeersch, G.; Delbaere, S. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 5369.
(b) Gill, N. S.; Jain, A.; Taneja, T. *Curr. Res. Chem.* **2012**, *4*, 18.
(c) Chaturvedi, D.; Chaturvedi, A. K.; Mishra, N.; Mishra, V. *Org. Chem. Int.* **2012**, 208948.
- [3] (a) Timar, T.; Jaszberenyi, J. C. *J. Heterocycl. Chem.* **1988**, *25*, 871.
(b) Sebok, P.; Jeko, J.; Timar, T.; Jaszberenyi, J. C. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 2791.
(c) Morales, P.; Azofra, L. M.; Cumella, J.; Hernandez-Folgado, L.; Roldán, M.; Alkorta, I.; Jagerovic, N. *ARKIVOC* **2014**, (ii), 319.
- [4] (a) Camps, F.; Coll, J.; Colomina, O.; Messegue, A. *J. Heterocycl. Chem.* **1985**, *22*, 363.
(b) Moghaddam, F. M.; Ghaffarzadeha, M.; Abdi-Oskoui, S. H. *J. Chem. Res., Synop.* **1999**, 574.
(c) López, C. S.; Erra-Balsells, R.; Bonesi, S. M. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 4387.
(d) Iguchi, D.; Erra-Balsells, R.; Bonesi, S. M. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 4653.
(e) Iguchi, D.; Erra-Balsells, R.; Bonesi, S. M. *Tetrahedron* **2016**, *72*, 1903.
- [5] Meraz, K.; Gnanasekaran, K. K.; Thing, R.; Bunce, R. A. *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 5057.
- [6] (a) Bolm, C.; Legros, J.; Le Pailh, J.; Zani, L. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6217.
(b) Correa, A.; Mancheno, O. G.; Bolm, C. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1108.
(c) Sun, C.; Li, B.; Shi, Z. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1293.
(d) Zhu, S.; Zhou, Q. *Natl. Sci. Rev.* **2014**, *1*, 580.
(e) Bauer, I.; Knolker, H. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 3170.
(f) Guo, N.; Zhu, S. *Chin. J. Org. Chem.* **2015**, *35*, 1383 (in Chinese).
(郭娜, 朱守非, 有机化学, **2015**, *35*, 1383.)
(g) Zhou, W.; Deng, J. *Chin. J. Appl. Chem.* **2016**, *33*, 245 (in Chinese).
(周文俊, 邓家英, 应用化学, **2016**, *33*, 245.)
- [7] Komeyama, K.; Morimoto, T.; Nakayama, Y.; Takaki, K. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 3259.
- [8] Xu, G.; Fu, W.; Liu, G.; Senanayake, C. H.; Tang, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 570.
- [9] Livingstone, R.; Watson, R. B. *J. Chem. Soc.* **1956**, 3701.

(Li, L.; Fan, Y.)