

2-苯并呋喃-1(3H)-酮的合成研究进展

龚婷婷 陈智斌 刘妙昌 成江*

(温州大学化学与材料工程学院 浙江温州 325035)

摘要 2-苯并呋喃-1(3H)-酮(异苯并呋喃酮)是合成多种环状化合物的前体,许多天然产物中含有异苯并呋喃酮结构。由于其广泛的生物活性,及其在药学方面的广泛应用,该类化合物的制备引起了极大关注。将从过渡金属催化合成、酸碱催化合成以及其它合成方法三方面总结了我们的及其他课题组近十年在合成异苯并呋喃酮方面的工作。

关键词 苯并呋喃酮; 衍生物; 合成方法

Recent Progress in the Synthesis of 2-Benzofuran-1(3H)-one

Gong, Tingting Chen, Zhibin Liu, Miaochang Cheng, Jiang*

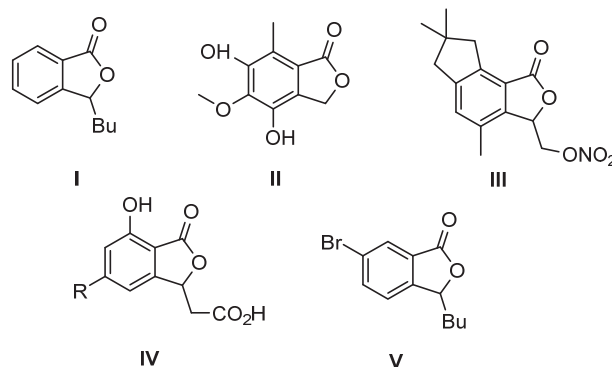
(School of Chemistry and Materials Engineering, Wenzhou University, Wenzhou, Zhejiang 325035)

Abstract 2-Benzofuran-1(3H)-ones (isobenzofuranones) are multi-function precursors toward a variety of cyclic compounds as isobenzofuranone structure is ubiquitous in many natural products. Due to its extensive biological activity and wide application in medicinal chemistry, the preparation of these compounds has attracted great attention. In this paper, our and other research groups' work on the synthesis of isobenzofuranone in recent ten years from three aspects of transition metal catalytic synthesis, acid-base catalytic synthesis and other synthesis methods is summarized.

Keywords isobenzofuranone; derivative; synthetical method

2-苯并呋喃-1(3H)-酮,通常也被称为异苯并呋喃酮,它们存在于许多具有生物活性的天然产物中^[1-2]。例如 3-丁基-1(3H)-异苯并呋喃酮(NBP, **I**)是芹菜油的主要成分,具有抗菌、抗病毒等功效,是我国自主研究和开发出的用于治疗缺血性脑卒中的药物,目前已经上市销售^[3-4]。王红斌等^[5]从蛇纹草中分离得到一种新的异苯并呋喃酮衍生物 4,6-二羟基-5-甲氧基-7-甲基邻苯二甲酰胺(**II**),该化合物具有较强的抗氧化活性,可用于天然抗氧化剂的研究。同时异苯并呋喃酮也是精细化学品^[6]、耐热聚合物^[7-8]、有机合成的关键中间体(**III~IV**)。对于异苯并呋喃酮化合物在医学方面的研究,常俊标等^[9]发现 3-丁基-6-溴 1(3H)异苯并呋喃酮(Br-NBP, **V**)可通过作用于信号通路中的多个靶点来抑制花生四烯酸(AA 或 ARA)诱导的大鼠血小板聚集。此研究成果为 Br-NBP 在脑缺血损伤中的神经保护作用提供了一定的理论参考(Scheme 1)。

基于异苯并呋喃酮衍生物的药用价值,其高效、不



图式 1 一些具有异苯并呋喃酮骨架的生物活性化合物

Scheme 1 Some biological active compounds with isobenzofuranone skeleton

对称催化合成方法引起了有机化学家的极大关注,在合成方法和化合物类型上也越来越丰富^[10-13]。本文将从过渡金属催化合成、酸碱催化合成以及其它合成方法等三个方面总结我们及其他课题组近十年在合成异苯并呋

* Corresponding author. E-mail: jiangcheng@cczu.edu.cn

Received September 3, 2021; revised November 7, 2021; published online November 24, 2021.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21971025) and the Natural Science Foundation of Zhejiang Province (No. LY21B020001).

国家自然科学基金(No. 21971025)和浙江省自然科学基金(No. LY21B020001)资助项目。

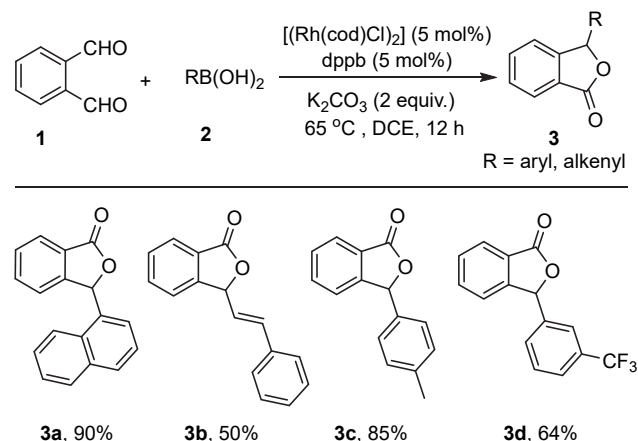
喃酮方面的工作。

长期以来,关于异苯并呋喃酮的合成一直受到科研工作者的广泛关注.由于反应底物类型多样,不同的底物合成方法也存在差异,且异苯并呋喃酮的衍生物较多,因此存在较多的合成方法.本文对该化合物近十年的合成方法加以概括.

1 过渡金属催化合成异苯并呋喃酮

过渡金属催化的有机合成是合成异苯并呋喃酮及其衍生物的一种重要方法.很多过渡金属在反应过程中都显示了很好的催化活性.目前已经应用的过渡金属有 Ru, Rh, Pd, Cu 等.

有机硼化合物,特别是硼酸,在过渡金属的存在下会与各种亲电试剂发生偶联反应形成碳-碳键^[14].2010年,我们实验室^[15]报道了铑催化的芳基或烯基硼酸与醛加成来获得 3-芳基或链烯基异苯并呋喃酮的反应(Scheme 2).该反应中,含有给电子基团的芳基硼酸能以较高的产率得到产物,且在反应中芳基硼酸苯环的位阻对反应影响甚微.此高效的铑催化邻苯二甲醛与芳基硼酸的分子内酯化反应,以良好的产率获得 3-芳基和链烯基异苯并呋喃酮.该反应底物范围广,官能团耐受性好,为异苯并呋喃酮类化合物的合成提供了一种有效的方法.

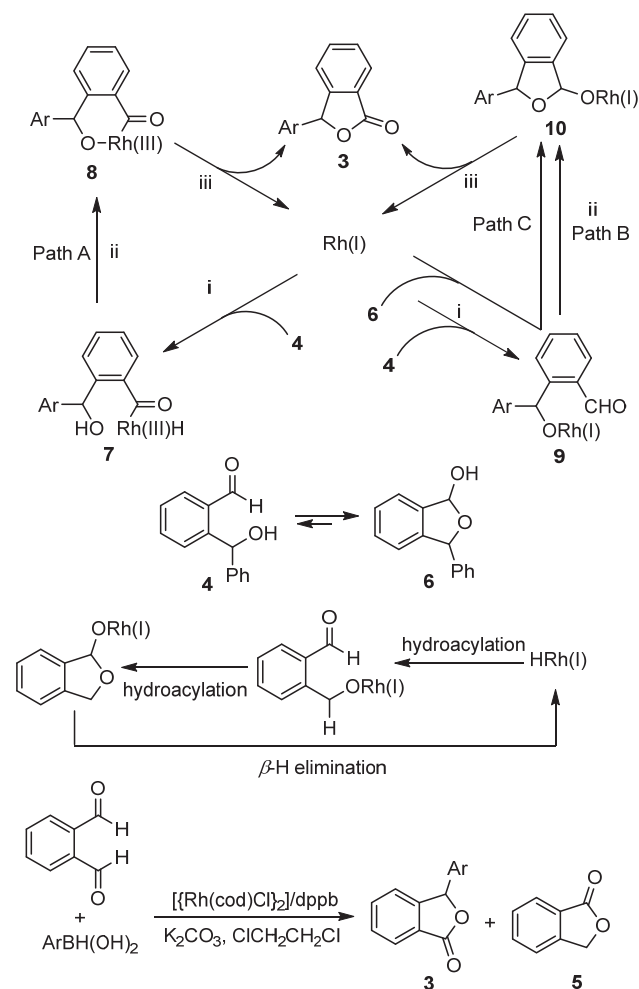


图式 2 铑催化邻苯二甲醛与芳基硼酸的反应

Scheme 2 Rh-catalyzed reaction of phthalaldehyde with arylboronic acids

该反应可能包括三个合理的途径(Scheme 3).第一个途径(path A):首先,醛 4 的 C—H 键与 Rh^I 氧化加成得到 Rh^{III} 中间体 7;然后通过配体交换形成 Rh^{III} 中间体 8,随后中间体 8 经过一步还原消除反应生成目标化合物 3,并完成催化剂 $Rh(I)$ 再生.第二个途径(Path B):首先,在铑催化下芳基硼酸 1 与醛羰基 2 加成产生中间体 9;随后中间体 9 插入到醛羰基中形成铑中间体 10;最

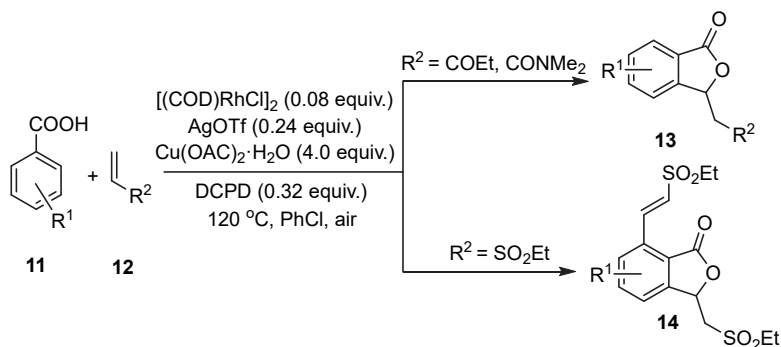
后中间体 10 经过 β -H 消除反应,生成最终产物 3.实验过程中检测到了经历 Tishchenko 反应的副产物 5,副产物 5 的存在表明, $RORh^I$ 物种具有足够的活性,可以插入到第二个醛羰基.因此 path B 是更合理的反应途径.第三个途径(Path C):从 4 直接形成中间体 10,这一反应途径也不能被排除.



图式 3 Rh 催化芳基硼酸和邻苯二甲醛合成异苯并呋喃酮可能的反应机理

Scheme 3 Proposed mechanism for the synthesis of isobenzofuranones from arylboronic acid and phthalaldehyde

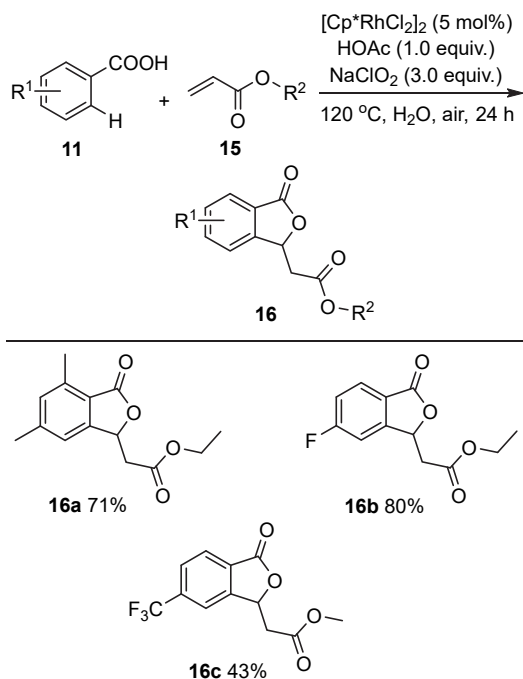
基于过渡金属催化的 C—H 键活化,已经成功构建了多种复杂分子.在这一方面羧基官能团具有两个主要优点:可以作为有效的内在导向基团,随后容易地转化为不同的官能团或进行脱羧^[16].2016年,Nakazawa 等^[17]报道了由苯甲酸和烯烃一步合成 3-取代异苯并呋喃酮的方法,该反应具有原料简单、底物范围广、高选择性等优点.实验表明,含供电子基团的苯甲酸比未取代苯甲酸或含吸电子基团的苯甲酸产率高(Scheme 4).



图式 4 3-取代异苯并呋喃酮的合成

Scheme 4 Synthesis of 3-substituted isobenzofuranones

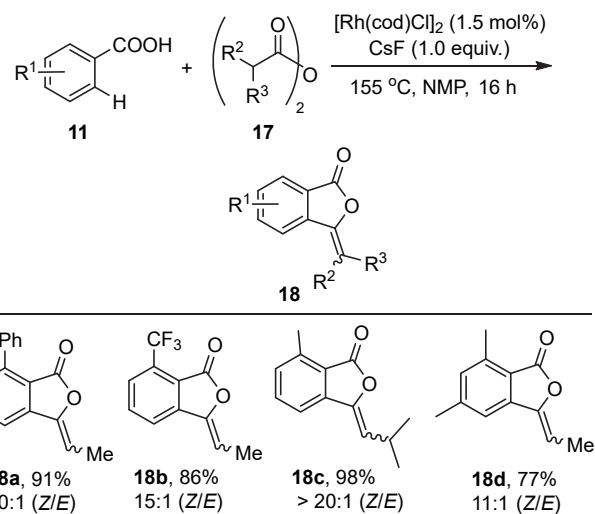
朱有全课题组^[18]报道了在 NaClO_2 为氧化剂的温和条件下, 通过苯甲酸与不饱和羧酸酯的氧化偶联合成异苯并呋喃酮衍生物的有效方法. 与其它 Rh(III) 催化所不同的是, 该反应避免了过渡金属氧化剂的使用, 且溶剂是 H_2O (Scheme 5). 适用于各种给电子基团或弱吸电子基团的苯甲酸类底物. 该反应涉及 C—H 活化, β -H 消除和分子内迈克尔加成, 进而成功构建异苯并呋喃酮衍生物.



图式 5 铑(III)催化合成异苯并呋喃酮化合物

Scheme 5 Rh(III)-catalyzed approaches to the synthesis of isobenzofuranones

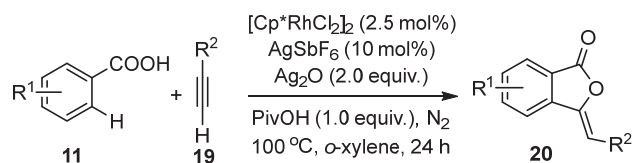
Gooßen 等^[19]采用 $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2/\text{CsF}$ 催化剂体系, 实现了苯甲酸和脂肪酸或脂肪酸酐一锅法合成 3-烷基异苯并呋喃酮. 苯甲酸上取代基的电子效应对反应没有较大影响, 都以较好的收率得到相应的目标化合物, 且产物具有较高的区域选择性 (Scheme 6).



图式 6 苯甲酸和脂肪酸或脂肪酸酐合成异苯并呋喃酮

Scheme 6 Synthesis of isobenzofuranones from benzoic acids and aliphatic acids or anhydrides

游劲松课题组^[20]开发了铑催化苯甲酸与末端炔烃获得异苯并呋喃酮衍生物的方法. 该方法的底物范围较广、条件温和、操作简单、区域选择性好, 为合成具有完全 Z 构型的异苯并呋喃酮提供了一种简单而有效的方法 (Scheme 7).

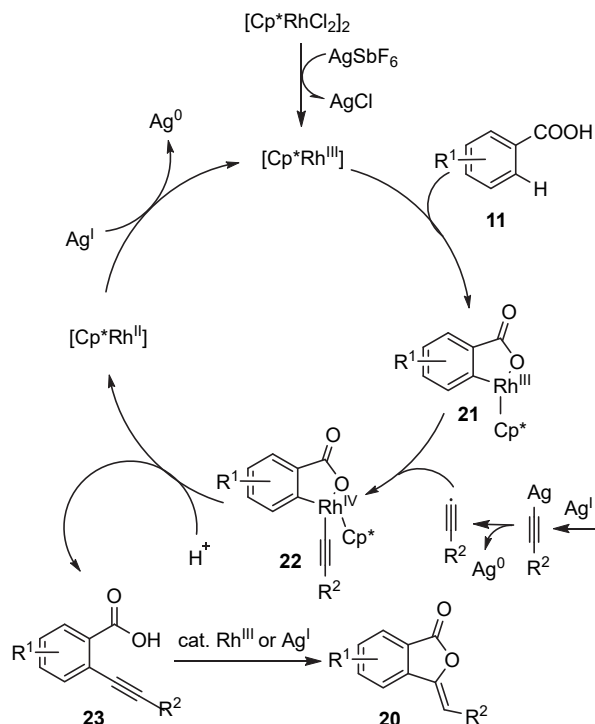


图式 7 铑催化苯甲酸与末端炔烃的氧化偶联反应

Scheme 7 Rhodium-catalyzed oxidative coupling of benzoic acids with terminal alkynes

该反应可能经历了以下的反应历程 (Scheme 8): 首先苯甲酸邻位 C—H 与 Rh(III) 配位形成中间体 **21**, 随后与原位形成的炔基自由基反应得到 Rh(IV) 中间体 **22**, 接着进行还原消除, 得到炔化产物 **23**, 最后的金属催化

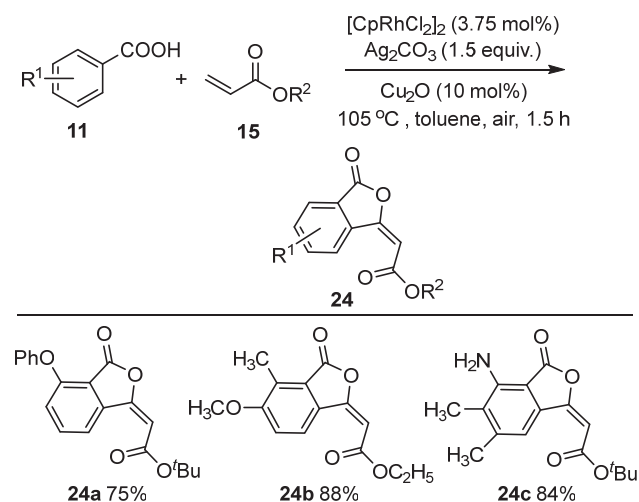
环化得到所需产物 **20**, 释放的 Rh(II) 被银(I) 氧化以再生 Rh(III) 完成催化循环。



图式 8 苯甲酸与末端炔烃合成异苯并呋喃酮可能的反应机理

Scheme 8 Proposed mechanism for the synthesis isobenzofuranones from benzoic acids with terminal alkynes

2017 年, 石先莹小组^[21]报道了铑(III)催化芳香羧酸与丙烯酸酯合成异苯并呋喃酮的反应, 该方法在空气下进行, 可在 1.5 h 内完成, 产物均为 *E* 构型的异苯并呋喃酮(Scheme 9)。是对游劲松课题组工作的补充与发展。

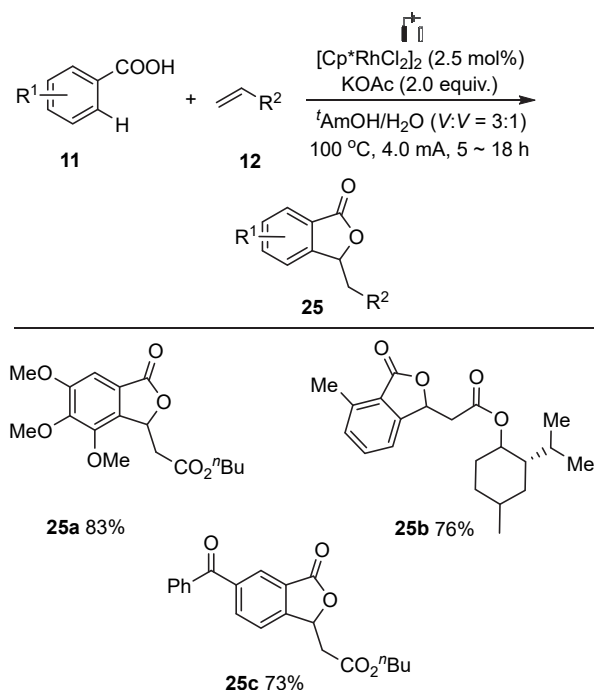


图式 9 铑(III)催化芳香羧酸和丙烯酸酯衍生物的反应

Scheme 9 Rh(III)-catalyzed reaction of aromatic acids and acrylate derivatives

该方案具有以下特点: 原料价格低廉、操作简单、反应时间短、产物立体选择性好、底物范围广。

近年来, 有机金属 C—H 活化与电化学的结合引起了广泛关注。2018 年, Ackermann 小组^[22]实现了电化学促进的铑催化 C—H 键活化, 以芳香酸和丙烯酸酯为原料, H₂ 是唯一的副产物(Scheme 10)。其中具有给电子基团的芳香酸适应性较好。此外, 苯甲酰胺和 *N*-嘧啶吡啶也能很好地参与反应, 得到相应的产物, 显示出该方法的良好适用性。



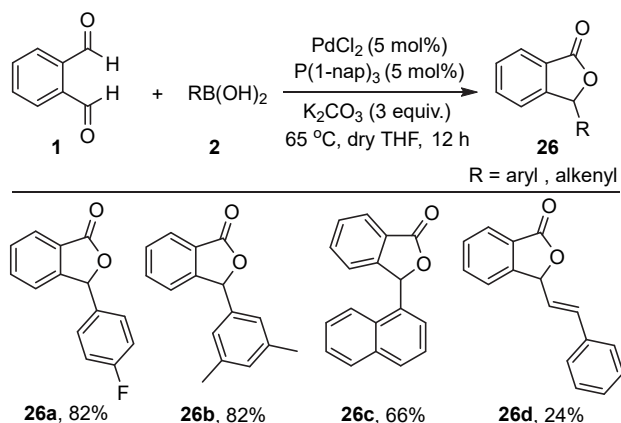
图式 10 铑催化芳香羧酸和丙烯酸酯衍生物的反应

Scheme 10 Rh-catalyzed reaction of aromatic acids and acrylate derivatives

基于钯(II)催化芳基硼酸与醛的加成反应得到醇及其衍生物^[23-24], 我们课题组^[25]开发了钯催化的邻苯二甲醛与芳基硼酸的串联反应, 以中等到良好的产率获得 3-芳基异苯并呋喃酮(Scheme 11)。一些官能团, 如甲氧基、氟、氯和三氟甲基等也能很好地兼容反应。

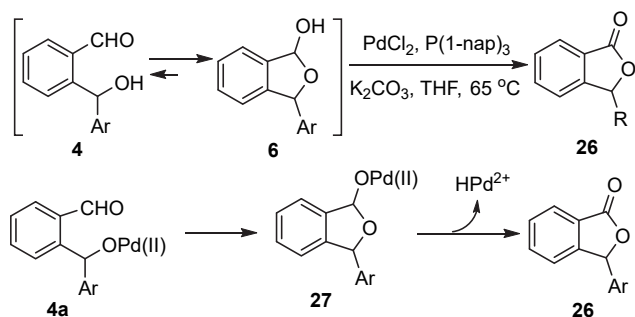
对于可能经历的反应历程, 我们进行了如下推测(Scheme 12), 中间体 **4a** 是分子内酯化反应的关键, 是由芳基硼酸与醛的 C=O 键加成得到的; 然后, 中间体 **4a** 插入到第二个醛羰基上, 进一步形成钯中间体 **27**, 最后经过中间体 **27** 的 β -H 消除, 得到产物 **26**。

尽管硼酸具有低毒性和易于操作等优点, 但它们经常二聚或三聚, 使得直接纯化和确定反应的精确化学计量存在一定的困难。在已有工作基础上, 我们^[26]选择三氟硼酸钾作为硼酸衍生物的替代物, 报道了在铑或钯的催化下, 邻苯二甲醛与芳基氟硼酸钾的串联加成/分子



图式 11 钯催化邻苯二甲醛与芳基硼酸的反应

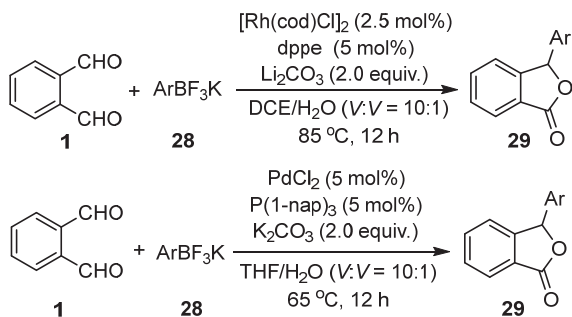
Scheme 11 Pd-catalyzed reaction of phthalaldehyde with arylboronic acids



图式 12 合成异苯并呋喃酮可能的反应机理

Scheme 12 Proposed mechanism for the synthesis of isobenzofuranones

内酯化反应, 以获得 3-芳基异苯并呋喃酮(Scheme 13).



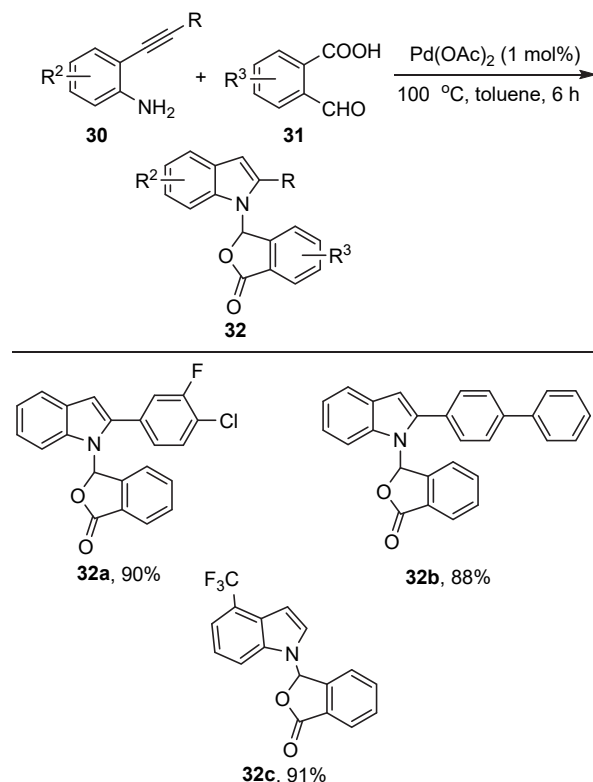
图式 13 铑/钯催化邻苯二甲醛与有机三氟硼酸钾的反应

Scheme 13 Rh/Pd-catalyzed reaction of phthalaldehyde with potassium organotrifluoroborates

实验结果表明该反应受芳基三氟硼酸钾苯环上取代基的影响, 含有给电子取代基则有利转化, 而吸电子基团会降低转化效率. 且芳基三氟硼酸钾苯环上的位阻对反应有一定影响.

由于吲哚结构的多样性, 吲哚环广泛存在于各种生物活性化合物中, 已经成为许多药物制剂中的重要结构成分. 异苯并呋喃酮是许多天然产物和生物活性分子的

重要杂环支架^[27]. 因此结合吲哚和异苯并呋喃酮支架的化合物具有潜在的生物学活性. 2020 年, 刘宏民课题组^[28]报道了第一个钯催化的无配体双环化反应, 在温和的条件下有效地合成 3-(1'-吲哚)-异苯并呋喃酮化合物. 研究表明, 该反应底物适应性较好, 无论是连有吸电子基还是供电子基的 2-乙炔基苯胺和 2-甲酰基苯甲酸, 都能以中等至优异的产率得到目标化合物. 该反应通过“一锅煮”的方法实现了一个碳氧键、两个碳氮键、一个吲哚和一个异苯并呋喃酮的同时构建和形成 (Scheme 14).

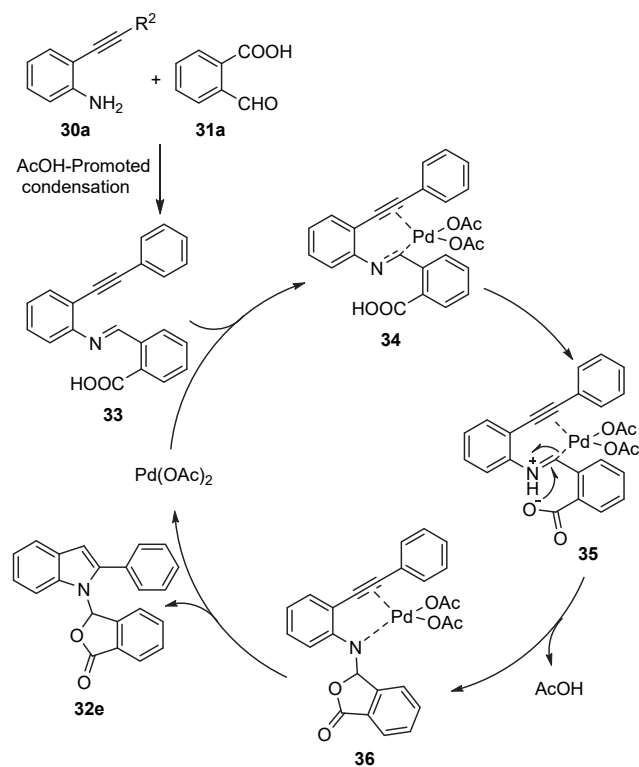


图式 14 钯催化合成 3-(1'-吲哚)-异苯并呋喃酮的反应

Scheme 14 Palladium-catalyzed reactions for the synthesis of 3-(1'-indolyl)-isobenzofuranones

该反应可能经历了以下步骤(Scheme 15): 首先底物 30a 和 31a 通过缩合反应原位生成中间体 33, 33 与 Pd(OAc)₂ 配位形成络合物 34; 接下来发生质子交换得到活化的亚胺 35, 促进了分子内环化和转金属化生成络合物 36, 络合物 36 的进一步环化得到产物 32e 并再生 Pd(0) 催化剂.

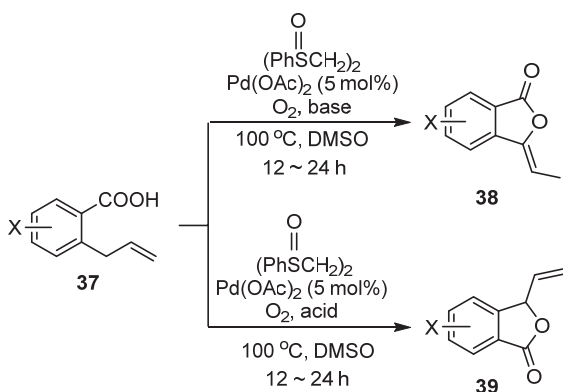
2020 年, Hou 等^[29]实现了氧化 2-烯丙基苯甲酸制备异苯并呋喃酮的方法. 该方法以 1,2-双(苯基亚磺酰基)乙烷乙酸钯(II)为催化剂, 在二甲亚砜中氧气作氧化剂, 实现了 2-烯丙基苯甲酸的烯丙基氧化反应. 通过添加酸或碱来控制 3-亚乙基异苯并呋喃酮和 3-乙烯基异苯并呋喃酮的选择性生成, 酸性条件下, 可以高产率生成



图式 15 形成 3-(1'-吲哚基)-异苯并呋喃酮可能的反应机理

Scheme 15 Proposed reaction mechanism for the formation of 3-(1'-indolyl)-isobenzofuranones

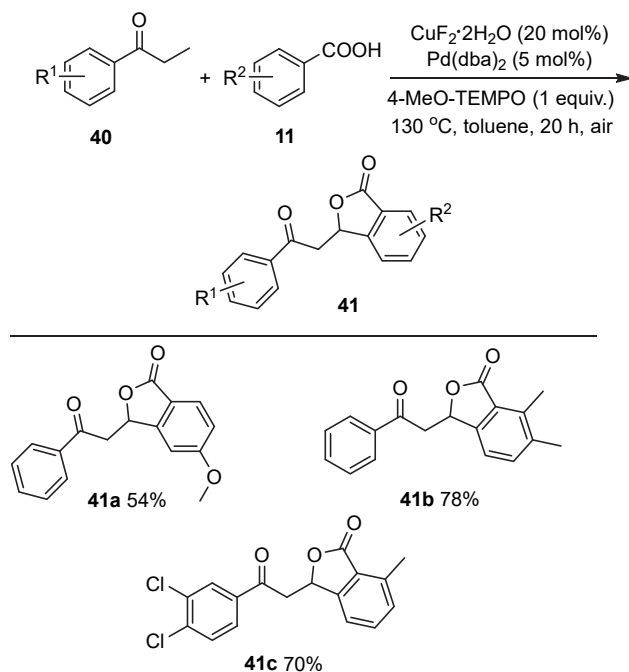
3-乙基基异苯并呋喃酮(Scheme 16).



图式 16 2-烯基苯甲酸的氧化反应

Scheme 16 The oxidation of 2-enyl benzoic acid

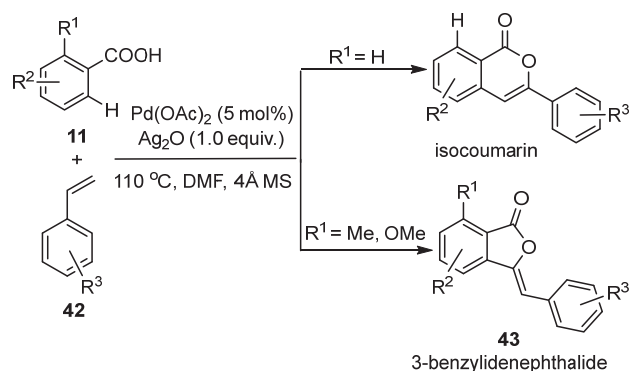
潘远江课题组^[30]基于苯丙酮和磺酰胺在 2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(TEMPO)和 O_2 作催化剂合成 *N*-磺酰烯胺酮的基础上, 开发了 Cu-Pd 双金属体系, 通过饱和酮和苯甲酸来实现异苯并呋喃酮的一步合成, 取得了良好的产率(Scheme 17). 含有给电子或吸电子基团的苯丙酮大多具有良好的反应兼容性, 值得注意的是, Br 和 I 不适合该反应体系, 含有硝基的反应物也只得到微量的产物. 具有强吸电子基团的苯甲酸不能得到相应的产物, 此外空间位阻也会降低产物的产率.



图式 17 铜-钯催化苯甲酸和苯丙酮环化合成异苯并呋喃酮

Scheme 17 Copper-Palladium-catalyzed annulation from benzoic acids and propiophenones for the synthesis of isobenzofuranones

2013 年, Lee 等^[31]报道了在没有配体存在下, Pd 催化苯甲酸和苯乙烯选择性地获得异香豆素和 3-亚苄基异苯并呋喃酮的方法(Scheme 18). 对位取代、间位取代以及不含取代基的苯甲酸提供异香豆素作为单一产物, 且带有给电子基团的苯甲酸取得更好的产率. 含有邻位给电子基团的苯甲酸能够以良好的产率得到异苯并呋喃酮及其衍生物. 该反应原料廉价易得、无配体且反应条件温和、能够选择性地获得不同的产物, 显示出该方法的实用性.

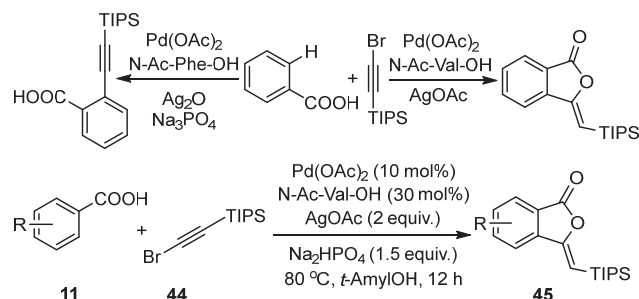


图式 18 异香豆素和异苯并呋喃酮的选择性合成

Scheme 18 Selective synthesis of isocoumarins and isobenzofuranones

2019 年, 曾明华^[32]报道了一种配体促进的钯催化苯甲酸和溴代炔烃合成异苯并呋喃酮化合物的方法

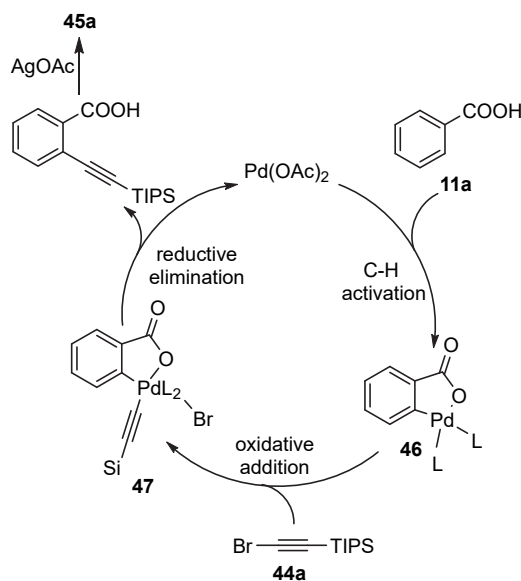
(Scheme 19). 通过邻位炔基化和炔基化-环化反应制备了一系列具有不同官能团的异苯并呋喃酮化合物, 反应底物范围广. 具有供电子取代基的苯甲酸, 有中等产率的炔基化产物; 若为吸电子基团, 则只得到微量的产物.



图式 19 钯催化苯甲酸和溴代炔烃的反应

Scheme 19 Palladium-catalyzed reaction of benzoic acid with bromoalkyne

可能的反应机理如下(Scheme 20): Pd(II)与 **11a** 螯合, 随后 C—H 活化生成中间体 **46**. 然后, 溴炔 **44a** 氧化加成到中间体 **46** 的 Pd(II)中心, 得到中间体 **47**, 通过还原消除得到炔基化产物, 并再生 Pd(II)物种进入下一个催化循环. 炔基化产物经历由银盐促进的进一步环合反应, 得到异苯并呋喃酮产物 **45a**.

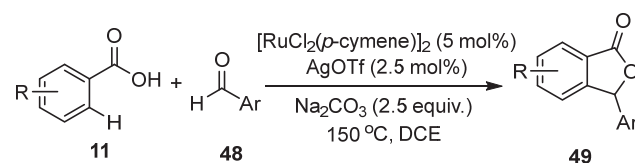


图式 20 苯甲酸和溴代炔烃合成异苯并呋喃酮可能的反应机理

Scheme 20 Possible mechanism of synthesis of isobenzofuranones from benzoic acid and bromo-alkynes

通过分子内环化或分子间多步反应合成异苯并呋喃酮化合物往往缺乏商业上可方便获得的原料. 2018 年, 石先莹小组^[33]使用廉价的钌(II)作为催化剂, 通过芳香酸与芳香醛的分子串联环化反应, 直接在极性 C=

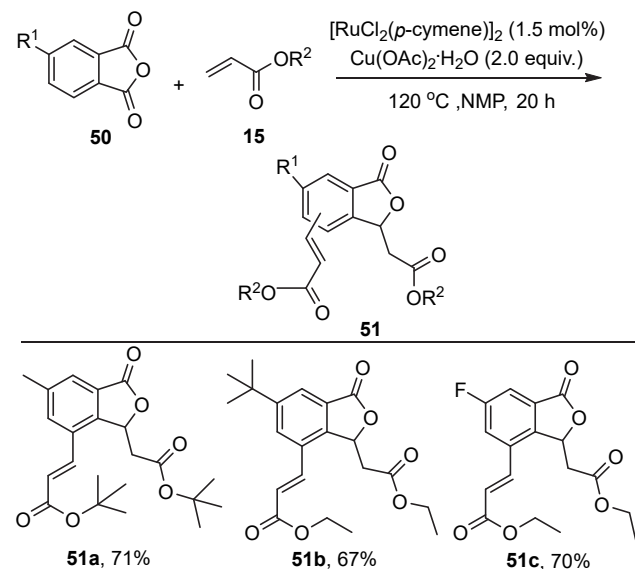
O 基团上添加 C—H 键, 然后进行环化反应, 取得了较高的产率(Scheme 21). 芳香醛/酸苯环上取代基的电子效应对反应产率有很大的影响. 带有吸电子基团的芳香醛以良好至优异的收率得到相应的异苯并呋喃酮化合物, 而带有给电子取代基的醛未能形成所需的产物. 而芳香酸苯环上的电子效应刚好相反. 该反应采用廉价的钌(II)作为催化剂, 易得的酸和醛作为起始原料, 水作为唯一的理论副产物, 反应时间短, 是一种经济高效的合成途径.



图式 21 钌(II)-催化合成异苯并呋喃酮

Scheme 21 Ruthenium(II)-catalyzed synthesis of isobenzofuranones

2018 年, Kharat 等^[34]以 $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为氧化剂, Ru 作为催化剂合成异苯并呋喃酮. 该反应是通过钌催化邻苯二甲酸酐与丙烯酸酯反应合成多取代异苯并呋喃酮化合物, 在反应中, 先进行了 C—H 键活化, 再发生连续的双乙烯基化和脱羧、环化反应生成乙烯基化苯并异呋喃酮(Scheme 22).

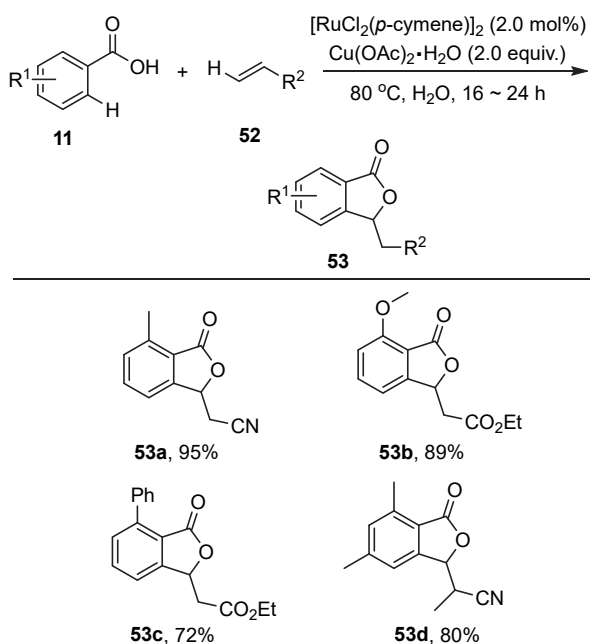


图式 22 钌催化邻苯二甲酸酐和丙烯酸酯衍生物的反应

Scheme 22 Ruthenium-catalyzed reaction of phthalic anhydrides and acrylate derivatives

用水作为反应溶剂, 具有成本低, 经济价值高的优势, 符合绿色化学的理念. 2011 年, Ackermann 等^[35]公开了在环境友好的水溶液中钌催化 C—H 键, 氧化合成异苯并呋喃酮衍生物(Scheme 23). 该方法避免了多步骤

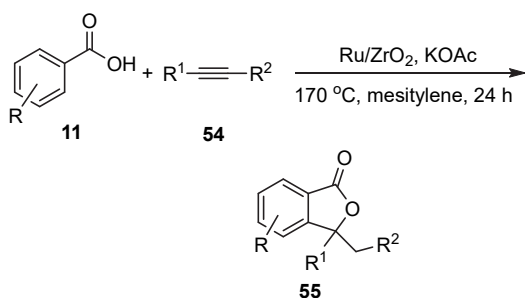
起始材料的制备,且官能团耐受性好。



图式 23 钌催化的氧化烯基化反应

Scheme 23 Ruthenium-catalyzed oxidative alkenylations

2015 年, Shishido 等^[36]展示了一种新的合成多取代异苯并呋喃酮化合物的方法. 通过 Ru/ZrO₂ 催化芳香羧酸与炔烃的加成反应和随后的分子内环化反应, 直接实现多取代异苯并呋喃酮衍生物的区域选择性合成 (Scheme 24). 该反应采用的负载型催化剂具有高活性、高选择性和良好的可回收性, 是一种绿色经济合成方法。

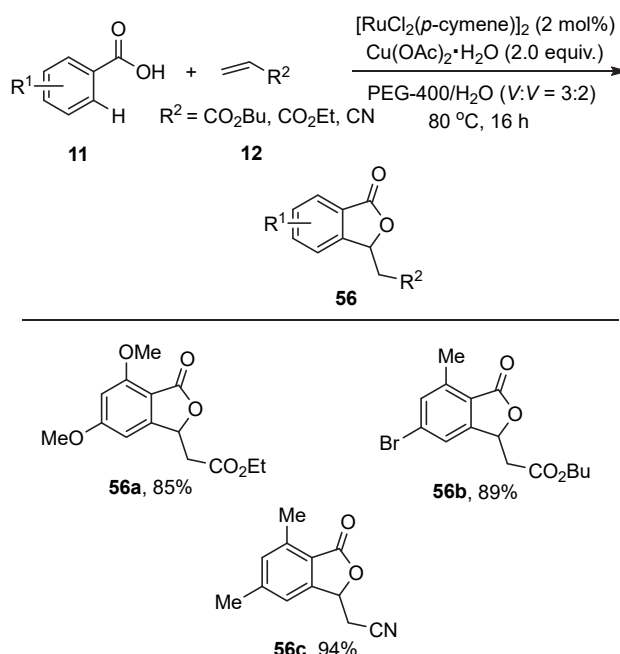


图式 24 钌催化的芳香羧酸与炔烃反应

Scheme 24 Ruthenium-catalyzed reaction of aromatic carboxylic acids with alkynes

贵金属催化剂由于价格昂贵, 不易回收, 且很难从产品混合物中分离出来, 是制药行业中非常严重的问题^[37]. 2015 年, 蔡明中等^[38]报道了一种高效绿色的方式来制备异苯并呋喃酮化合物. 该反应以 Cu(OAc)₂·H₂O 作氧化剂, [RuCl₂(p-cymene)]₂ 作催化剂, 聚乙二醇 (PEG-400) 和水 (H₂O) 的混合溶液作溶剂, 各种取代苯甲

酸与缺电子烯酸, 如丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯或丙烯腈的串联反应在 80 °C 下高效进行, 以良好的产率获得一系列异苯并呋喃酮化合物. 值得注意的是, 氧化剂和催化剂都可以很容易地回收和重复使用, 而不造成任何催化损失 (Scheme 25).



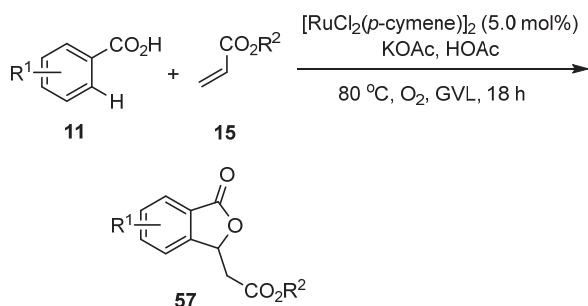
图式 25 钌催化苯甲酸和烯炔酸的反应

Scheme 25 Ruthenium-catalyzed reaction of benzoic acid with alkenoic acids

γ -戊内酯 (GVL) 已被确定为一种绿色和可再生的溶剂, 用以提高生物质转化和各种有机反应. 2018 年, Ackermann 课题组^[39]报道了钌(II)催化 C—H 与生物质衍生溶剂的首次合并. 该反应以苯甲酸和烯炔酸酯为原料, γ -戊内酯作为绿色反应介质, O₂ 作为唯一的氧化剂, 反应过程中所产生的副产物仅为 H₂O, 原子经济性高, 为异苯并呋喃酮的高效合成提供了一种绿色环保的新方法 (Scheme 26). 该反应具有良好的区域和化学选择性, 能够耐受一些基团如溴、碘或羟基. 克级反应取得 90% 以上的产率, 显示出该反应的适用性。

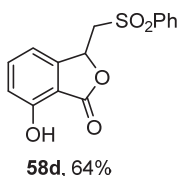
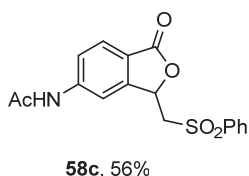
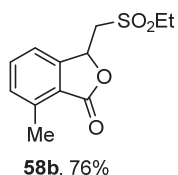
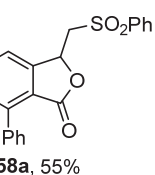
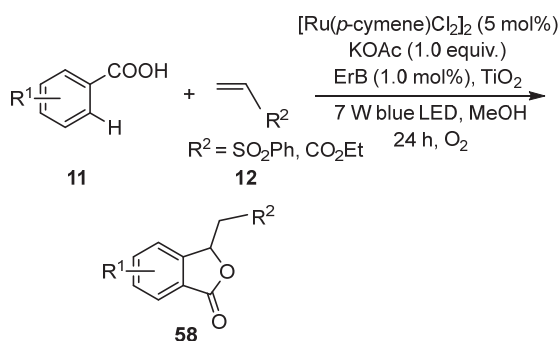
和传统的加热反应相比较, 利用可见光作为能量来源来诱发反应显得更加绿色环保. 2020 年, Baidya 课题组^[40]利用赤藓红 B-纳米晶 TiO₂ 光催化剂与金属 Ru(II) 催化结合, 在温和的条件下实现了苯甲酸与活化的烯炔化合物的环化 (Scheme 27). 该反应的底物适应性较好, 含供电子基和吸电子基的苯甲酸都是普遍适用的, 一些基团, 如卤素、羟基、乙酰胺基也能很好地兼容反应. 且光催化剂在反应过程中不受影响, 可以重复利用。

在该反应条件下, 苯甲酸和炔还可以进行氧化循环, 以良好的产率获得异香豆素。



图式 26 钌催化苯甲酸与烯炔酸酯的反应

Scheme 26 Ruthenium(II)-catalyzed reaction of benzoic acids with alkenoic acids

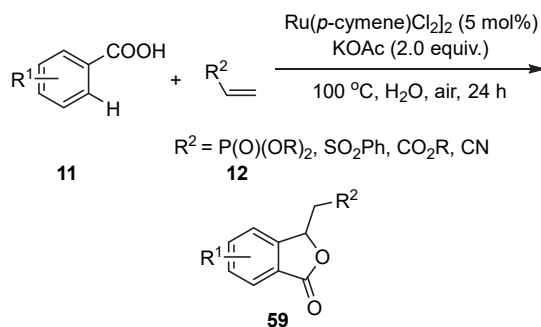


图式 27 可见光催化合成异苯并呋喃酮

Scheme 27 Synthesis of isobenzofuranones by visible-light catalysis

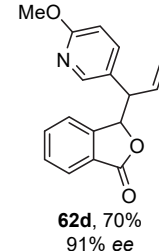
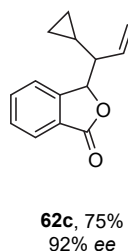
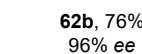
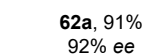
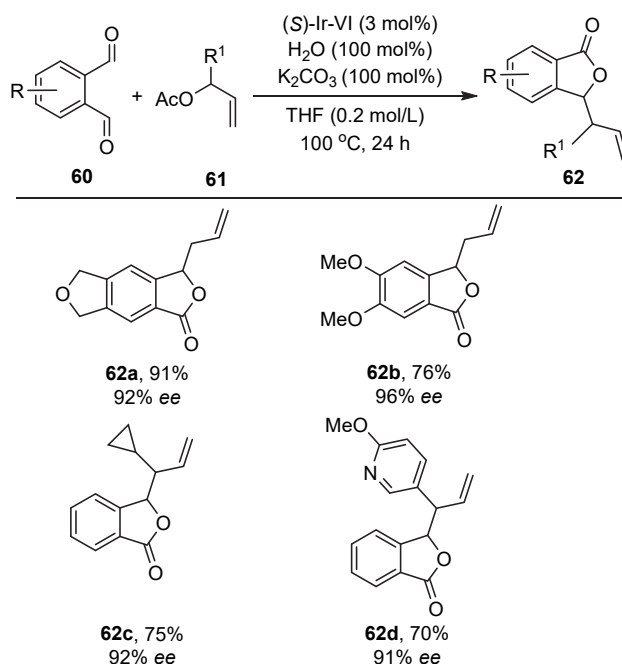
2020 年, Baidya 等^[41]继续报道了以空气和水为绿色氧化剂和溶剂, 钌(II)催化苯甲酸与烯炔的交叉脱氢偶联, 提供了合成异苯并呋喃酮的绿色方法. 该方法可以兼容含供电子基和吸电子基的底物, 且底物的位阻对该反应几乎没有影响. 该反应条件下, 其他烯炔如乙烯基砜、丙烯酸酯和丙烯腈也能以良好的产率得到相应的产物(Scheme 28).

2018 年, Krische 等^[42]报道了对映选择性氢转移合成异苯并呋喃酮的方法, 通过对映选择性铱催化邻苯二甲醛和烯丙基化合物生成异苯并呋喃酮. 这是少有的不对称烯丙基化合成异苯并呋喃酮的应用(Scheme 29).



图式 28 苯甲酸与烯炔的交叉脱氢偶联反应

Scheme 28 Cross-dehydrogenative coupling/annulation of arene carboxylic acids and alkenes

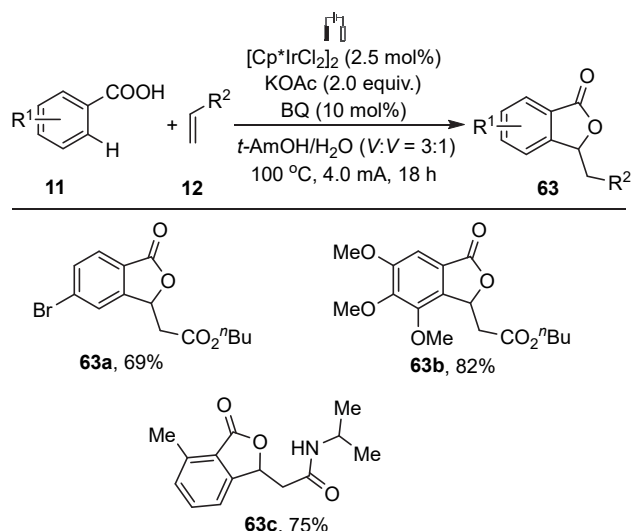


图式 29 邻苯二甲醛的烯丙基化

Scheme 29 Allylation of phthalaldehyde

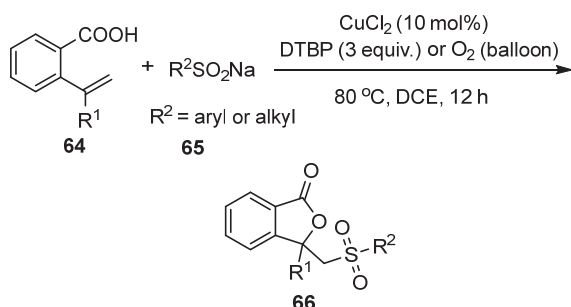
2018 年, Ackermann 课题组^[43]又继续报道了第一个电化学背景下的铱催化 C—H 活化. 同样以芳香酸和丙烯酸酯为反应物, 该体系被证明适用于具有供电子或吸电子基团的芳香酸(Scheme 30).

砜是一类重要的有机化合物. 异苯并呋喃酮是合成药物的重要中间体, 将异苯并呋喃酮和砜两个结构单元结合在一起, 可能有助于增强化合物的药物活性. 2019 年, 鲁桂课题组^[44]报道了铜催化合成异苯并呋喃酮化合物的方法, 该反应以 CuCl_2 为催化剂, 二叔丁基过氧化物(DTBP)或 O_2 作氧化剂, 使用无毒且稳定的烷基/芳基/杂芳基亚磺酸钠作为磺酰化试剂, 反应以高产率获得产物, 该方法具有良好的官能团耐受性, 含供电子基和吸电子基的底物都能很好地兼容反应; 底物的位阻对



图式 30 铱催化芳香酸和丙烯酸酯衍生物的反应

Scheme 30 Ir-catalyzed reaction of aromatic acids and acrylate derivatives



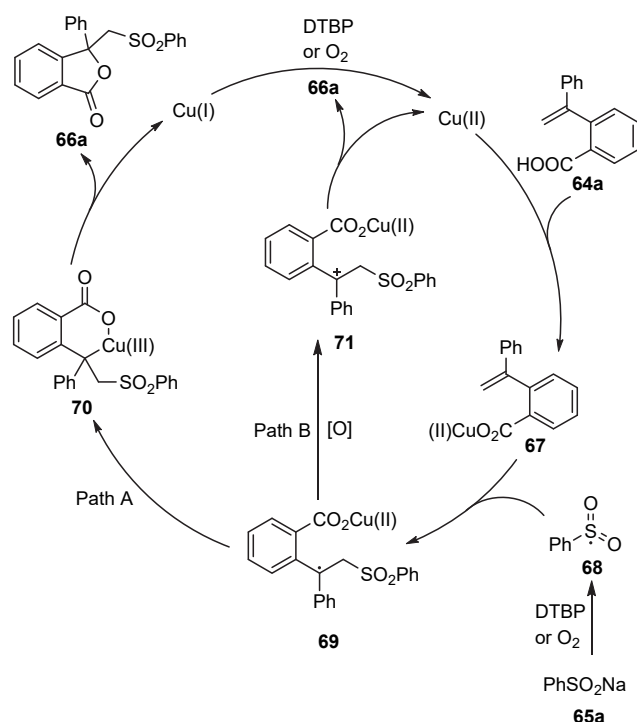
图式 31 铜催化的 2-乙烯基苯甲酸与亚磺酸钠的反应

Scheme 31 Copper-catalyzed reaction of 2-vinylbenzoic acids with sodium sulfonates

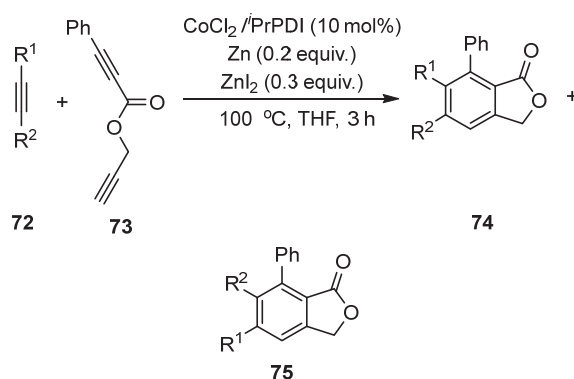
该反应有一定的影响(Scheme 31). 此外, 克级反应取得了 90% 的收率.

该过程可能首先经历了 2-乙烯基苯甲酸 **64a** 与 Cu(II) 的反应, 生成羧酸盐 **67**; 同时亚磺酸钠 **65a** 被 DTBP 或 O₂ 氧化, 释放出磺酰自由基 **68**, 然后 **68** 进攻 **67** 的双键, 形成苯基自由基中间体 **69**. 内酯 **66a** 有可能通过两种途径获得: Path A 是形成 Cu(III) 复合物 **70**, 随后通过还原消形成 C—O 键; Path B 是形成苄基碳正离子中间体 **71**, 后续通过环化形成 C—O 键. 在这两种情况下, 生成 Cu(II) 以继续催化循环(Scheme 32).

过渡金属催化的[2+2+2]环加成反应是合成各种芳烃的有力策略^[45-47]. 2020 年, Savela 等^[48]基于 Diels-Alder 环加成反应, 开发的钴催化系统, 发展了酯链 1,6-二炔与单炔的[2+2+2]环加成反应, 该反应在廉价易得的钴催化剂和吡啶-2,6-二亚胺(PDI)配体存在下进行, 以高收率获得异苯并呋喃酮衍生物, 产物具有良好到优异的区域选择性(Scheme 33). 该反应利用一种简单有

图式 32 合成 γ -磺酰化异苯并呋喃酮的反应机理

Scheme 32 Proposed mechanism for synthesis γ -sulfonylated isobenzofuranones

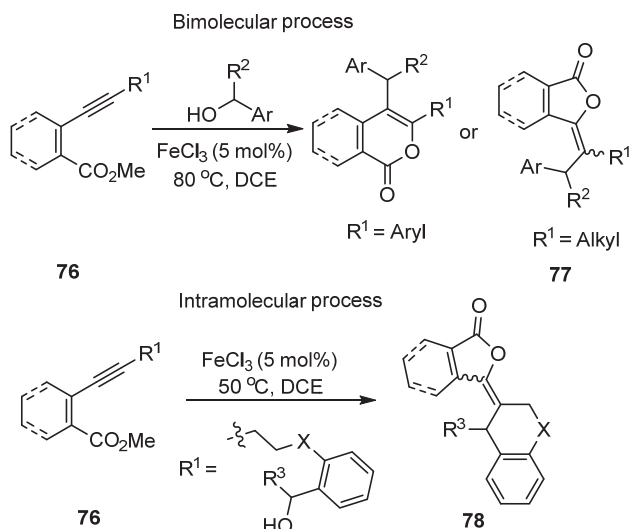


图式 33 钴催化[2+2+2]环加成合成异苯并呋喃酮

Scheme 33 Synthesis of isobenzofuranones by Cobalt catalyzed [2+2+2] cycloaddition

效的“一锅法”的方法将三个炔烃部分合并成一个新的芳环和内酯环. 是合成多取代异苯并呋喃酮化合物和其他杂环的重要策略.

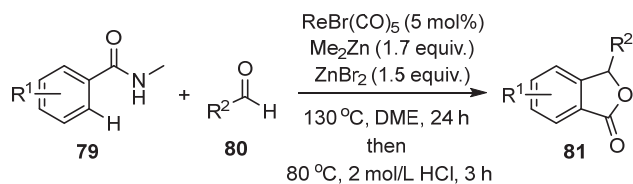
在路易斯酸催化剂存在下, 炔烃的亲电活化、亲核加成反应可以实现多个 C—C 键、C—O 键和 C—N 键的同时构建, 从而以快速有效的方式构建复杂化合物. 2020 年, Baire 等^[49]开发了一种 FeCl₃ 催化的 2-炔基苯甲酸甲酯和醇之间的串联环化方法, 在温和的反应条件下分别以分子间和分子内的方式快速合成异香豆素(吡喃酮)和异苯并呋喃酮(Scheme 34).



图式 34 炔烃和醇的偶联

Scheme 34 Coupling of alkynes and alcohols

2019 年, 王从洋等^[50]报道了铼催化苯甲酰胺和醛的[4+1]环化反应合成异苯并呋喃酮衍生物的方法 (Scheme 35). 该反应具有易于获得的起始材料, 与各种电子和空间变化的苯甲酰胺和醛兼容, 并且消除了环化副产物, 是一种简便易行的合成方法.

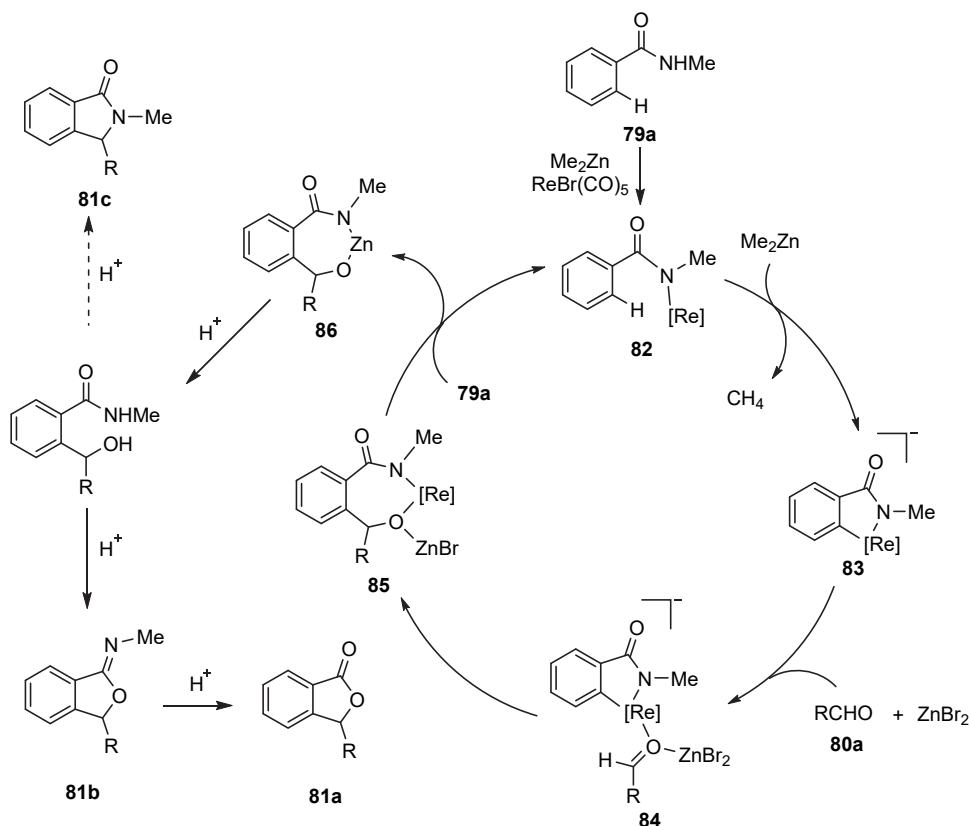


图式 35 铼催化苯甲酰胺与醛的 C—H 键活化反应

Scheme 35 Rhenium-catalyzed C—H bond activation of benzamide with aldehydes

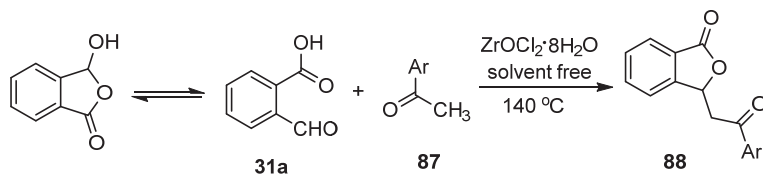
反应可能经历了以下过程 (Scheme 36): 首先苯甲酰胺 79a 与铼催化剂产生中间体 82, 中间体 82 经历 C—H 键断裂, 产生铼杂五元环 83. 苯甲醛 80a 插入 83 的 C—Re 键, 通过醛配位的中间体 84 形成七元铼环 85. 85 与 79a 的配体交换形成有机锌物种 86 并再生 82, 从而实现催化循环. 在催化循环中, 伴随着 81b 和 81c 化合物的出现.

Teixeira 等^[51]发现了一种更为新颖的合成异苯并呋喃酮化合物的方法. 该方法利用 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 为催化剂, 不需要溶剂, 通过邻羧基苯甲醛和苯乙酮之间的缩合反应合成异苯并呋喃酮, 并且取得较高的收率 (Scheme 37).



图式 36 可能的反应机理

Scheme 36 Possible reaction mechanism

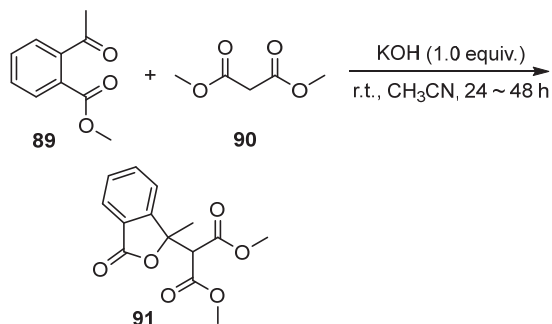


图式 37 邻羧基苯甲醛与苯乙酮衍生物合成异苯呋喃酮

Scheme 37 Synthesis of isobenzofuranones from *o*-carboxybenzaldehyde and acetophenone derivatives

2 碱/酸催化合成异苯并呋喃酮

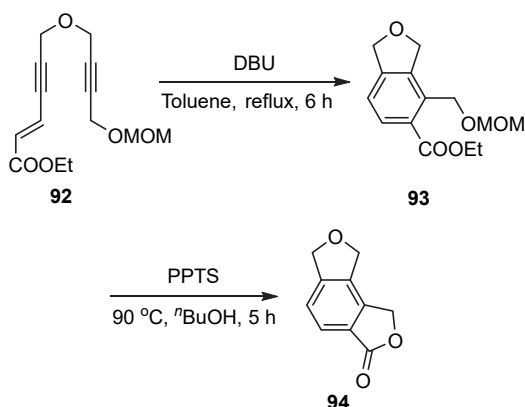
2020 年, Massa 等^[52]报道了在碱性条件下, 2-乙酰苯甲酸甲酯和丙二酸二甲酯通过串联醛醇反应合成 3,3-二取代异苯并呋喃酮的新方法(Scheme 38). 实验证明在干燥且较高浓度的介质中, 用 KOH 作为强碱, 可以避免丙二酸二甲酯的碱性水解, 获得较高的收率.



图式 38 交叉羟醛/内酯化反应

Scheme 38 Reaction of cross-aldol/lactonization

Garratt-Braverman (GB)环化一步形成两个 C—C 键, 被用来合成多种异吲哚啉和异苯并呋喃酮化合物. 2019 年, Basak 等^[53]使用非亲核性的有机碱 1,8-二氮杂二环十一碳-7-烯(DBU), 成功开发了一种简短的方法, 以 GB 反应为关键步骤, 从无环前体制备异苯并呋喃酮(Scheme 39).

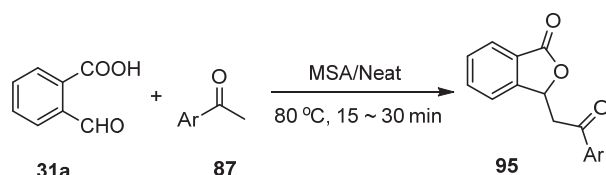


图式 39 双炔丙基醚的 GB 环化

Scheme 39 GB cyclization of bis-propargyl ethers

甲烷磺酸(MSA)作为一种熟知的试剂, 常被用作酯

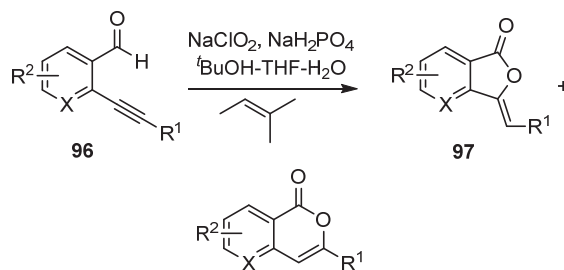
化和聚合反应的催化剂. 近年来人们发现, MSA 不仅可以作为反应的烷化剂, 而且可以在氧化反应中参与反应. 早在 2013 年, Sarkar 等^[54]就报道了在纯 MSA 存在下, 以邻羧基苯甲醛和取代苯乙酮为原料, 一锅法合成 3-芳基异苯并呋喃酮的方法. 该反应在较短的时间内能够合成高产率的产物, 可能被视为更环保的方法(Scheme 40).



图式 40 一锅法合成异苯并呋喃酮

Scheme 40 One pot synthesis of isobenzofuranones

近年来, 通过分子内环化合成异苯并呋喃酮化合物已成为人们关注的焦点. Li 等^[55]发现在温和的 NaClO₂ 氧化条件下, 可以选择邻炔基苯甲醛为原料通过分子内环化合成异苯并呋喃酮化合物. 作者发现同时含有供电子和吸电子基团的底物能够获得很好的产率. 对碳-碳叁键端基团上(R¹)取代基的电子性质展开研究时发现, 无论是吸电子还是给电子, 环化反应大多数都能以较好的产率得到产物 97, 显示出良好的区域选择性. 利用容易获得的原料炔基苯甲醛进行反应, 是一种很高效的合成方法(Scheme 41).

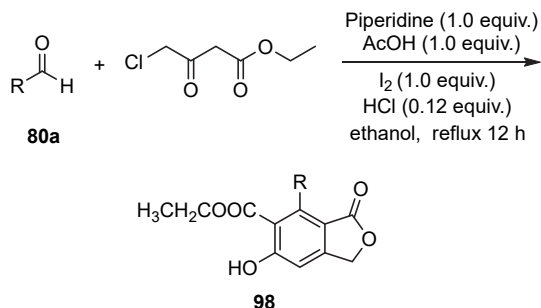


图式 41 邻炔基苯甲醛分子内环化“一锅法”合成异苯并呋喃酮

Scheme 41 “One-pot” synthesis of isobenzofuranones via intramolecular cyclization from *ortho*-alkynylbenzaldehydes

2014 年, 李松等^[56]研究了一种新的三组分环化方

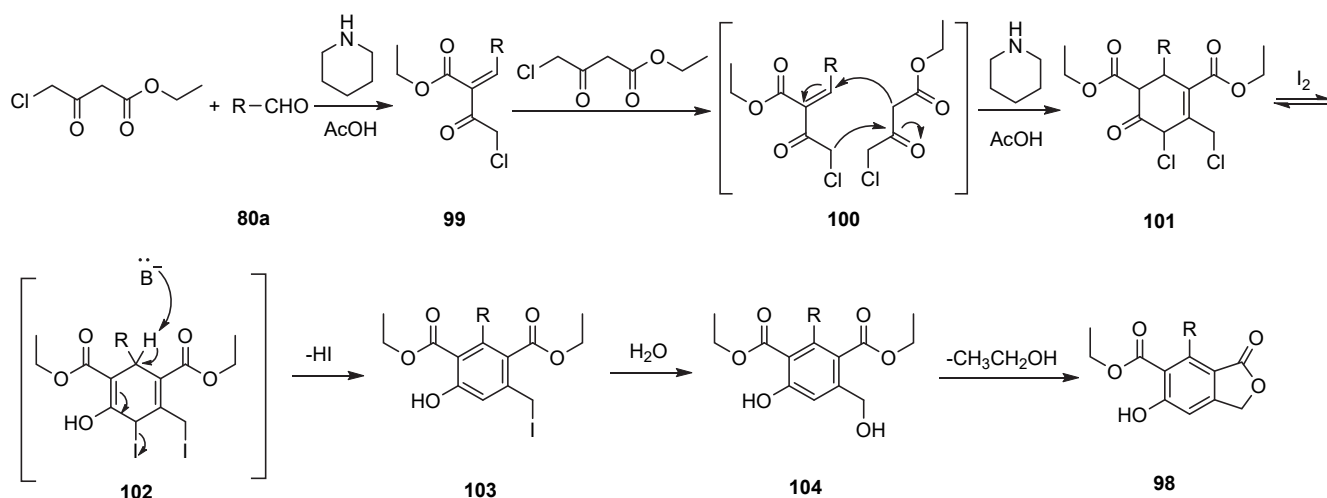
法, 该方法在哌啶、酸和碘存在下, 利用 4-氯乙酰乙酸乙酯和醛类一步合成中等到良好产率的多取代异苯并呋喃酮, 其中发生了 Knoevenagel、Michael 加成和分子内羟醛缩合等多个反应. 研究表明: 连有吸电子基团的苯甲醛能以较高的收率得到相应的产物. 该反应的特点是合成方法简单经济, 且在反应过程中没有任何毒副产品(Scheme 42).



图式 42 多取代异苯并呋喃酮衍生物的合成方法

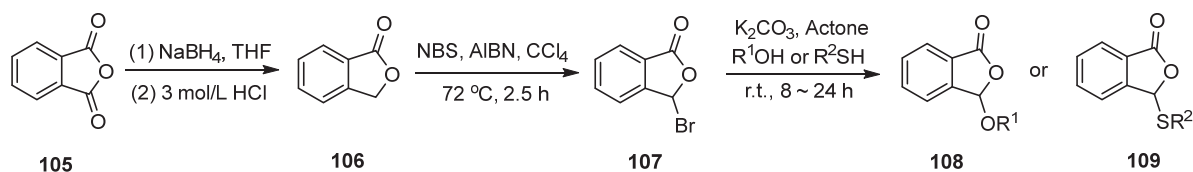
Scheme 42 Method for the synthesis of polysubstituted isobenzofuranone derivatives

该过程可能的反应机理(Scheme 43): 首先是醛与 4-氯乙酰乙酸酯发生 Knoevenagel 反应, 得到 Knoevenagel 产物 99, 该产物在哌啶存在下经历迈克尔



图式 43 合成多取代异苯并呋喃酮衍生物可能的反应机理

Scheme 43 Possible mechanism for the synthesis of polysubstituted isobenzofuranone derivatives



图式 44 异苯并呋喃酮化合物的合成

Scheme 44 Synthesis of isobenzofuranones

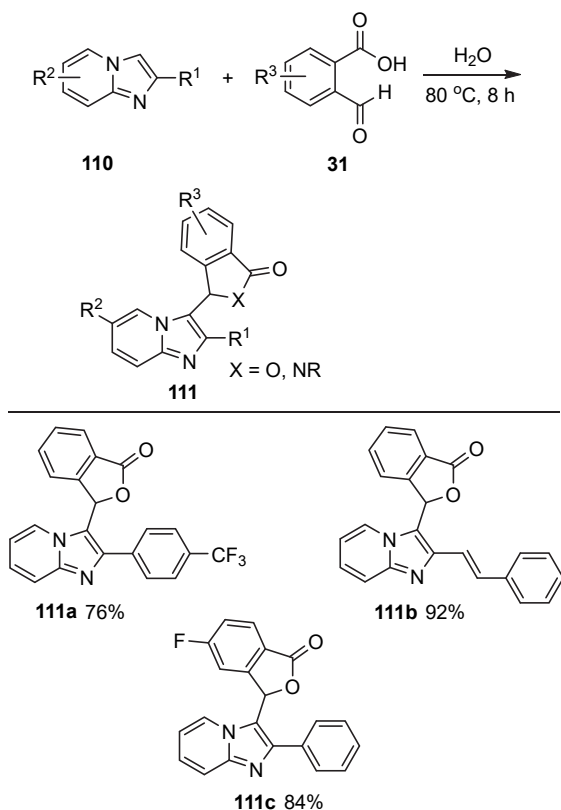
加成和分子内羟醛缩合, 得到 1,3-二羰基衍生物 101, 101 进一步异构化形成烯醇 102. 在碱催化烯丙基卤化物脱卤化氢之后, 有可能生成稳定的芳构化产物 103, 然后水解得到中间体 104. 最后, 在酸的存在下, 通过内部酯化获得产物 98. 在这个过程中, 碘可以通过交换氯来促进消除和水解.

3 其他合成法

异苯并呋喃酮是含有生物活性化合物的重要杂环支架. 为了获得具有显著抗真菌活性的新型生物活性化合物, 汤磊等^[57]设计并合成了两个系列共 24 个 3-取代异苯并呋喃酮衍生物, 并对其进行了生物活性测试. 该合成以邻苯二甲酸酐为起始原料, 经过硼氢化钠 (NaBH_4) 还原, 在盐酸 (HCl) 中环化得到异苯并呋喃-1-酮 (106); 接着在 NBS/AIBN (*N*-溴代丁二酰亚胺/偶氮二异丁腈) 存在下进行自由基溴化得到关键中间体 107; 最后在碳酸钾 (K_2CO_3) 存在下, 通过 Williamson 反应得到系列 3-取代异苯并呋喃酮衍生物 108 和 109 (Scheme 44). 其中一些衍生物具有很好的抗真菌活性.

2020 年, 马永成等^[58]报道了没有催化剂和添加剂的条件下, 在水中通过 Friedel-Crafts 反应合成 3-取代异

苯并呋喃酮化合物的方法. 实际上是咪唑杂环与邻苯二甲酸的环化反应, 在水中合成了结构多样的异苯并呋喃酮(Scheme 45). 该方法具有底物范围广、官能团兼容性好、原子经济性高、环境友好等优点, 是合成复杂双杂环化合物的一种很有吸引力的方法.

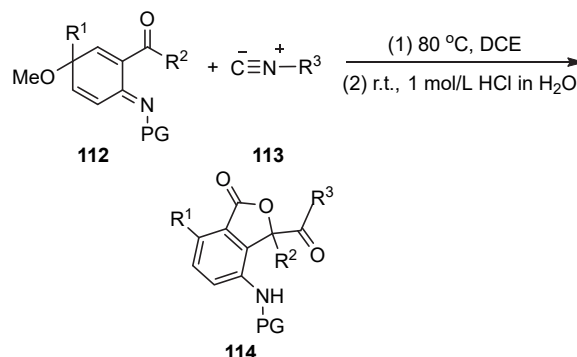


图式 45 3-取代异苯并呋喃酮的合成

Scheme 45 The synthesis 3-substituted isobenzofuranones

在过去的几十年里, 很多异氰酸酯反应如 Ugi 反应、Passerini 反应和环加成反应逐步发展起来, 因为异氰酸酯既能作为亲核试剂又能作为亲电试剂. 顾广新课

题组^[59]在 2020 年报道了异氰酸酯与 2-羰基环己二亚胺的[4+1]环加成反应, 可以快速获得具有季碳中心的 3-芳基异苯并呋喃酮化合物(Scheme 46). 该反应在无金属条件下平稳进行, 以中等至良好的产率获得产物.

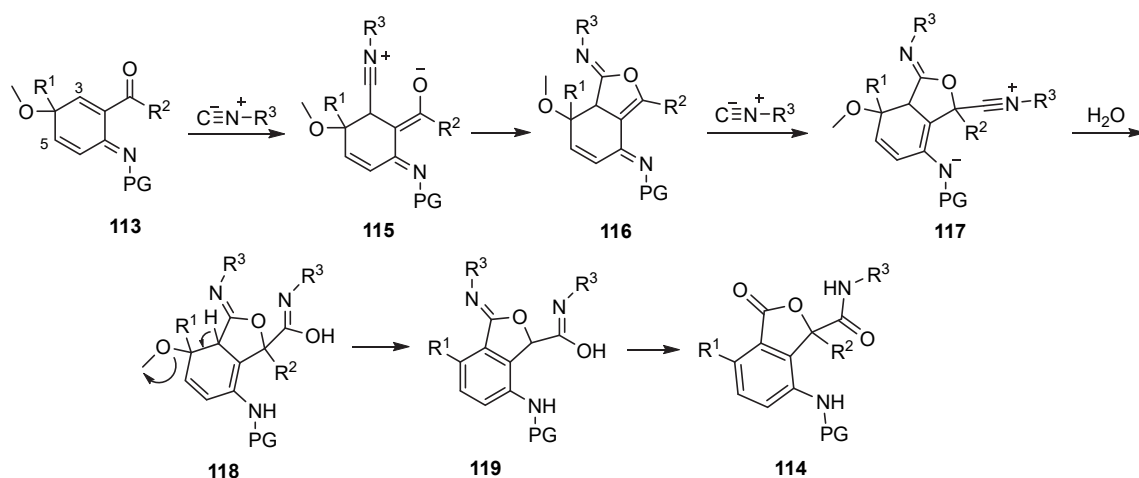


图式 46 异氰酸酯的[4+1]环加成反应

Scheme 46 [4+1] Cycloaddition reactions of isocyanides

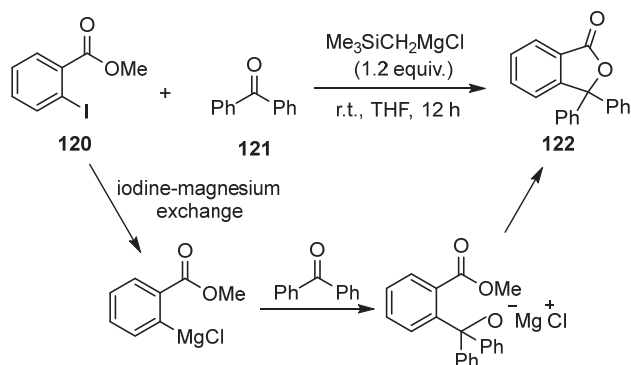
一个合理的反应途径(Scheme 47): 2-羰基环己二亚胺的 2-羰基的吸电子特性使得 C3 位置比 C5 位置更亲电子. 异氰酸酯进攻 C3 位置得到中间体 115, 随后环化形成中间体 116. 在另一分子异氰酸酯的存在下, 中间体 116 被第二分子异氰酸酯进攻生成中间体 117. 在 H₂O 的存在下, 中间体 117 转化为中间体 118. 在酸性条件下, 中间体 118 的芳构化恢复了芳香性, 碳-氮双键的水解提供了具有季碳中心的 3-芳基异苯并呋喃酮化合物 114.

2017 年, Hosoya 等^[60]报道硅甲基格氏试剂在合成异苯并呋喃酮类化合物中的应用. 该方法以邻碘苯甲酸甲酯和酮为原料, 用硅甲基格氏试剂处理, 进行平稳的碘-镁交换反应, 制备异苯并呋喃酮(Scheme 48). 该反应操作简单, 对温度没有特别的要求, 为硅甲基格氏试剂在有机合成化学中的进一步应用奠定了一定的基础.



图式 47 环加成反应可能的反应途径

Scheme 47 Proposed reaction pathway of cycloaddition reactions



图式 48 硅甲基格氏试剂催化邻碘苯甲酸甲酯和酮合成异苯并呋喃酮

Scheme 48 Synthesis of isobenzofuranones from methyl ortho-iodobenzoates and ketones via using a silylmethyl Grignard reagent

4 结论与展望

异苯并呋喃酮及其衍生物的合成是近年来有机合成的一个热点。值得高兴的是,在众多化学家的不断探究下,已经有一些相对高效并且绿色的合成方法出现,但是目前仍然存在少许问题,例如过渡金属价格昂贵,反应后有金属残留物等。幸运的是,越来越多的研究显示,在不用过渡金属作为催化剂的条件下,依然可以高效地合成异苯并呋喃酮化合物。尽管如此,异苯并呋喃酮的合成研究是一个很重要的课题,相信随着众多化学家的不断研究,这一领域定会有更好的发展前景。

References

- [1] Karmakar, R.; Pahari, P.; Mal, D. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 6213.
- [2] Ray, S.-K.; Sadhu, M.-M.; Biswas, R.-G.; Unhale, R.-A.; Singh, V.-K. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 417.
- [3] Pan, Y.-L.; Zheng, H.-L.; Wang, J.; Yang, C.; Li, X.; Cheng, J.-P. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 8069.
- [4] Huang, L.-J.; Wang, S.; Ma, F.; Zhang, Y.; Peng, Y.-C.; Xing, C.-H.; Feng, Y.-P.; Wang, X.-L.; Peng, Y. *Pharmacol. Res.* **2018**, *135*, 201.
- [5] Huang, X.-Z.; Yun, Z.; Guan, X.-L.; Kai, T.; Guo, J.-M.; Wang, H.-B.; Fu, G.-M. *Molecules* **2012**, *17*, 4219.
- [6] Lan, W.-J.; Liu, W.; Liang, W.-L.; Xu, Z.; Le, X.; Xu, J.; Lam, C.-K.; Wang, L.-Y. *Mar. Drugs* **2014**, *12*, 4188.
- [7] Yue, J.-M.; Xu, J.; Zhao, Y.; Sun, H.-D.; Lin, Z.-W. *J. Nat. Prod.* **1997**, *60*, 1031.
- [8] Rahman, M.-M.; Gray, A.-I. *Phytochemistry* **2005**, *66*, 1601.
- [9] Ma, F.-F.; Yuan, G.; Qiao, H.-L.; Hu, X.-J.; Chang, J.-B. *J. Thromb. Thrombolysis* **2012**, *33*, 64.
- [10] Tanaka, K.; Nishida, G.; Wada, A.; Noguchi, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 6510.
- [11] Kitamura, M.; Ohkuma, T.; Inoue, S.; Sayo, N.; Kumobayashi, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 629.
- [12] Phan, D.-H.-T.; Kim, B.; Dong, V.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15608.
- [13] Zhang, B.; Xu, M.-H.; Lin, G.-Q. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4712.
- [14] Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.
- [15] Ye, Z.; Lü, G.; Wang, W.; Zhang, M.; Cheng, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 3671.

- [16] Wei, Y.; Hu, P.; Zhang, M.; Su, W.-P. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 8864.
- [17] Renzetti, A.; Nakazawa, H.; Li, C.-J. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 40626.
- [18] Zhu, Y.-Q.; Li, J.-X.; Han, T.-F.; He, J.-L.; Zhu, K. *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, *2017*, 806.
- [19] Danoun, G.; Mamone, P.; Gooßen, L.-J. *Chem.-Eur. J.* **2013**, *19*, 17287.
- [20] Liu, Y.; Yang, Y.-D.; Shi, Y.; Wang, X.-J.; Zhang, L.-Q.; Cheng, Y.-Y.; You, J.-S. *Organometallics* **2016**, *35*, 1350.
- [21] Han, W.-J.; Pu, F.; Fan, J.; Liu, Z.-W.; Shi, X.-Y. *Adv. Synth. Catal.* **2017**, *359*, 3520.
- [22] Qiu, Y.; Kong, W.-J.; Struwe, J.; Sauermann, N.; Rogge, T.; Scheremetjew, A.; Ackermann, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 5828.
- [23] Lin, S.-H.; Lu, X.-Y. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 9757.
- [24] Yamamoto, T.; Ohta, T.; Ito, Y. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4153.
- [25] Ye, Z.-S.; Qian, P.-C.; Lü, G.-L.; Luo, F.; Cheng, J. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 6043.
- [26] Luo, F.; Pan, S.; Pan, C.-D.; Qian, P.-C.; Cheng, J. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 320.
- [27] Lin, H.; Sun, X.-W. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 5343.
- [28] Yuan, S.; Zhang, D.-Q.; Zhang, J.-Y.; Yu, B.; Liu, H.-M. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 814.
- [29] Chuc, L.-T.-N.; Nguyen, T.-A.-H.; Hou, D.-R. *Org. Biomol. Chem.* **2020**, *18*, 2758.
- [30] Liang, X.; Xiong, M.-T.; Zhu, H.-P.; Shi, K.-Q.; Zhou, Y.-F.; Pan, Y.-J. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 9568.
- [31] Nandi, D.; Ghosh, D.; Chen, S.-J.; Kuo, B.-C.; Lee, H.-M. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 3445.
- [32] Shi, S.; Chen, C.-H.; Chai, Y.; Zhang, L.-T.; Li, J.-W.; Liu, B.; Liu, Y.-J.; Zeng, M.-H. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 9161.
- [33] Fan, J.; Wang, P.-M.; Wang, J.-N.; Zhao, X.; Liu, Z.-W.; Wei, J.-F.; Shi, X.-Y. *Sci. China Chem.* **2018**, *61*, 153.
- [34] Fardpour, M.; Darvish, A.; Kianmehr, E.; Kharat, A.-N. *Tetrahedron Lett.* **2018**, *60*, 699.
- [35] Ackermann, L.; Pospech, J. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4153.
- [36] Miura, H.; Tsutsui, K.; Wada, K.; Shishido, T. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 1654.
- [37] Yang, Y.; Rioux, R.-M. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6557.
- [38] Zhao, H.; Zhang, T.; Yan, T.; Cai, M.-Z. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 8849.
- [39] Bechtoldt, A.; Baumert, M.-E.; Vaccaro, L.; Ackermann, L. *Green Chem.* **2018**, *20*, 398.
- [40] Dana, S.; Dey, P.; Patil, S.-A.; Baidya, M. *Chem.-Asian J.* **2020**, *15*, 564.
- [41] Mandal, A.; Garai, B.; Dana, S.; Bera, R.; Baidya, M. *Chem.-Asian J.* **2020**, *15*, 4009.
- [42] Cabrera, J.-M.; Tauber, J.; Krische, M.-J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 1390.
- [43] Qiu, Y.; Stangier, M.; Ackermann, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 14179.
- [44] Xiong, Y.-S.; Zhang, B.; Yu, Y.; Weng, J.; Lu, G. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 13465.
- [45] Domínguez, G.; Pérez-Castells, J. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3430.
- [46] Amatore, M.; Aubert, C. *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, *2015*, 265.
- [47] Lledó, A.; Pla-Quintana, A.; Roglans, A. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 2010.
- [48] Méndez-Gálvez, C.; Böhme, M.; Leino, R.; Savela, R. *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, *2020*, 1708.
- [49] Gandhi, S.; Baire, B. *Adv. Synth. Catal.* **2020**, *362*, 2651.
- [50] Jia, B.; Yang, Y.-H.; Jin, X.-Q.; Mao, G.-L.; Wang, C.-Y. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 6259.
- [51] Maia, A.; Siqueira, R.-P.; Oliveira, F.; Ferreira, J.-G.; Teixeira,

- R.-R. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2016**, *26*, 2810.
- [52] Mola, A.-D.; Filosa, R.; Massa, A. *Molbank* **2020**, *2020*, M1124.
- [53] Singha, M.; Maji, M.; Gupta, M.; Majhi, S.; Basak, A. *Tetrahedron Lett.* **2019**, *60*, 945.
- [54] Limaye, R.-A.; Kumbhar, V.-B.; Natu, A.-D.; Paradkar, M.-V.; Honmore, V.-S.; Chauhan, R.-R.; Gamble, S.-P.; Sarkar, D. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2013**, *23*, 711.
- [55] Li, J.; Chin, E.; Lui, A.-S.; Chen, L.-J. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 5937.
- [56] Yang, X.-Y.; Xu, X.-Q.; Wang, X.-K.; Zheng, Z.-B.; Zhao, G.-M.; Li, S. *Synth. Commun* **2014**, *44*, 1780.
- [57] Fan, L.-L.; Luo, B.-L.; Luo, Z.-F.; Zhang, L.; Fan, J.-D.; Xue, W.; Tang, L.; Li, Y. *Z. Naturforsch., B* **2019**, *74*, 811.
- [58] Guo, T.; Wang, H.-J.; Cao, C.-C.; Chen, K.-H.; Liu, Y.; Zhang, P.-K.; Zhao, Y.-H.; Ma, Y.-C. *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, *24*, 3613.
- [59] Du, Z.-H.; Xu, Q.-J.; Gu, G.-X. *J. Saudi Chem. Soc.* **2020**, *24*, 545.
- [60] Nakamura, Y.; Yoshida, S.; Hosoya, T. *Chem. Lett.* **2017**, *46*, 858.

(Cheng, F.)