



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103214506 B

(45) 授权公告日 2016. 02. 17

(21) 申请号 201310121874. 8

CN 102153580 A, 2011. 08. 17, 全文.

(22) 申请日 2013. 04. 10

CN 102603785 A, 2012. 07. 25, 全文.

(73) 专利权人 上海大学

审查员 解肖鹏

地址 200444 上海市宝山区上大路 99 号

(72) 发明人 陈雅丽 徐迪 张亚娟 张杰  
郑晓杏

(74) 专利代理机构 上海上大专利事务所(普通  
合伙) 31205

代理人 陆聪明

(51) Int. Cl.

C07F 7/08(2006. 01)

C07D 307/92(2006. 01)

C07D 307/77(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 102336778 A, 2012. 02. 01, 全文.

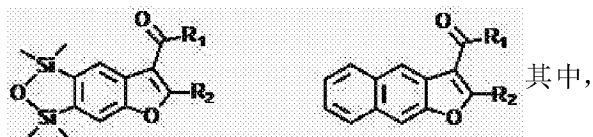
权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

苯并呋喃或萘并呋喃衍生物及其制备方法

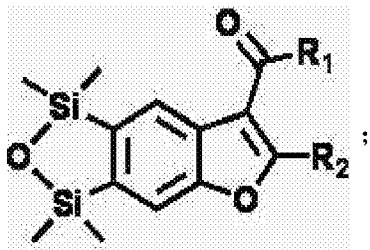
(57) 摘要

本发明涉及一种苯并呋喃或萘并呋喃衍生物及其制备方法。该衍生物的结构式为：

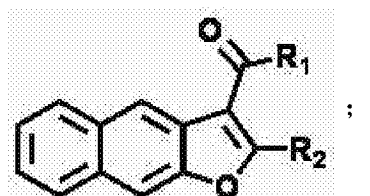


$R_1$ 为： $-OCH_3$ ,  $-OC_2H_5$ ,  $-CH_3$   $R_2$ 为： $-CH_3$ ,  $C_6H_5$   $R_1 = R_2$ ： $-(CH_2)_3$ ,  $-CH_2C(CH_3)_2CH_2-$ 该类反应是典型的 [3+2] 环加成反应，芳炔产生即会参与反应，合成苯并或萘并呋喃衍生物，符合原子经济性反应的要求，为构建苯并或萘并呋喃骨架提供了一种全新的思路，丰富了有机杂环化合物的合成方法，此研究苯并呋喃衍生物或萘并呋喃衍生物的合成方法未见文献报道。

1. 一种苯并或萘并呋喃衍生物的制备方法, 该苯并呋喃衍生物的结构式为:

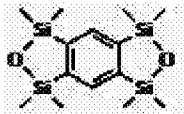


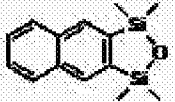
所述的萘并呋喃衍生物的结构式为:

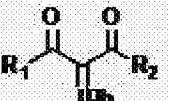


其中, R<sub>1</sub>为: -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>、-OCH<sub>3</sub>、-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>或 -CH<sub>3</sub>

R<sub>2</sub> 为: (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>、-CH<sub>3</sub>或 -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; 该方法具有如下步骤: 将二醋酸碘苯盐溶于二氯甲烷中, 在惰性气氛及冰水浴下, 加入三氟甲磺酸, 反应 0.5 ~ 1 小时, 室温反应 1 ~ 2 小时; 然后在冰水浴下, 将该反应溶液加入到苯并双(氧二硅茂)或氧二硅基萘的二氯甲烷溶液中, 继续冰水浴反应 0.5 ~ 1 小时, 室温反应 3 ~ 4 小时, 最后在依次加入二异丙胺, 碘叶立德化合物, 四丁基氟化铵 TBAF/ 四氢呋喃 THF 溶液, 反应 3 ~ 18 小时结束, 分离提纯, 得到固体即氧二硅基苯并呋喃衍生物或萘并呋喃衍生物; 所述的二醋酸碘苯盐的结构

式为: PhI(OAc)<sub>2</sub>; 所述的苯并双(氧二硅茂)的结构式为: ; 所述的氧二硅基萘

的结构式为: ; 所述的二异丙胺的结构式为: *i*-Pr<sub>2</sub>NH; 所述的碘叶立德化合物

的结构式为: ; 其中: R<sub>1</sub>为: OCH<sub>3</sub>, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub>; R<sub>2</sub> 为: CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub>为: (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>,

CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>; 所述的二醋酸碘苯盐、三氟甲磺酸、苯并双(氧二硅茂)或氧二硅基萘、二异丙胺、碘叶立德化合物、四丁基氟化铵 TBAF 的摩尔比为: 1.5 ~ 2.5 : 3.5 ~ 4.5 : 1.0 : 3.0 ~ 4.0 : 4.0 ~ 5.0 : 3.0 ~ 4.0。

## 苯并呋喃或萘并呋喃衍生物及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明一种苯并呋喃或萘并呋喃衍生物及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 芳香杂环是很多药物中间体、天然产物及有机光电材料中一种重要而常见的基本骨架结构,因而,芳香杂环化合物的合成是现代有机合成方法学所关注的热点之一。呋喃类衍生物具有很强的生物活性,它广泛存在于天然和非天然产物中。2-芳基苯并呋喃类衍生物显示出很好的生物活性和药理活性,包括抗癌活性、抗内风湿活性、抗滤过性病原体活性、抗真菌活性、免疫抑制力的活性、抗血小板活性、杀虫活性、抗炎活性、拒食素的活性、预防癌症活性。这些化合物也有钙阻止聚活性<sup>1</sup>以及激发植物发育活性。

[0003] 由于天然产物中提取的取代苯并呋喃化合物数量有限,并且含量过少,因此人工合成此类化合物将显得非常重要。

[0004] 目前,主要合成苯并呋喃的方法主要有传统的方法、钪催化合成、铜催化合成及其他贵金属催化合成。传统的方法在合成具有生物活性苯并呋喃中起到了重要的作用,但是普遍存在路线过长,底物和反应条件要求过高,取代官能团扩展有限。通过金属的转移催化,虽然合成方法高效及普遍,但是,反应体系的环境比较苛刻,所耗费的催化剂的价格比较高。

[0005] 参见下列文献:

[0006] [1] Navarro, E.; Alonso, S. J.; Trujillo, J.; Jorge, E.; Perez, C. *J. Nat. Prod.* 2001, 64, 134.

[0007] [2] Ikeda, R.; Nagao, T.; Okabe, H.; Nakano, Y.; Matsunaga, H.; Katana, M.; Mori, M. *Chem. Pharm. Bull.* 1998, 46, 871.

[0008] [3] Craigo, J.; Callahan, M.; Huang, R. C. C.; DeLucia, A. L. *Antiviral Res.* 2000, 47, 19.

[0009] [4] Carter, G. A.; Chamberlain, K.; Wain, R. L. *Ann. Appl. Biol.* 1978, 88, 57.

[0010] [5] Gordaliza, M.; Castro, M.; Lopez-Vazquez, M.; Feliciano, A. S.; Faircloth, G. T. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 1997, 7, 2781.

[0011] [6] Chen, C. C.; Hsin, W. C.; Ko, F. N.; Huang, Y. L.; Ou, J. C.; Teng, C. M. *J. Nat. Prod.* 1996, 59, 1149.

[0012] [7] Masuda, S.; Hasuda, H.; Tokoroyama, T. *Chem. Pharm. Bull.* 1994, 42, 2500.

[0013] [8] Findlay, J. A.; Buthelezi, S.; Li, G.; Seveck, M.; Miller, J. D. *J. Nat. Prod.* 1997, 60, 1214.

[0014] [9] Day, S. H.; Chiu, N. Y.; Tsao, L. T.; Wang, J. P.; Lin, C. N. *J. Nat. Prod.* 2000, 63, 1560.

[0015] [10] Ward, R. S. *Nat. Prod. Rep.* 1995, 12, 183.

[0016] [11] Oikannen, S. I.; Pajari, A. M.; Mutanen, M. *Cancer Lett.* 2000, 155, 79.

[0017] [12] Gubin, J.; de Vogelae, H.; Inion, H.; Houben, C.; Lucchetti, J.; Mahaux, J.; Rosseels, G.; Peiren, M.; Polstre, P.; Chatelain, P.; Clinet, M. *J. Med. Chem.* 1993, 36, 1425.

[0018] [13] Alonso, F.; Beletskaya, I. P.; Yus, M. *Chem. Rev.* 2004, 104, 3079.

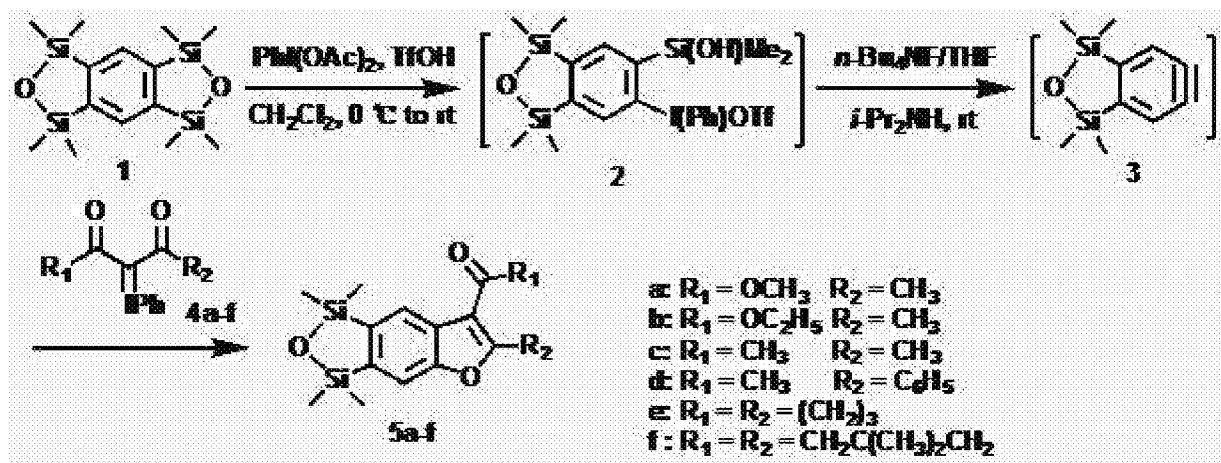
### 发明内容

[0019] 本发明的目的之一在于提供了一类新的苯并呋喃或萘并呋喃衍生物。

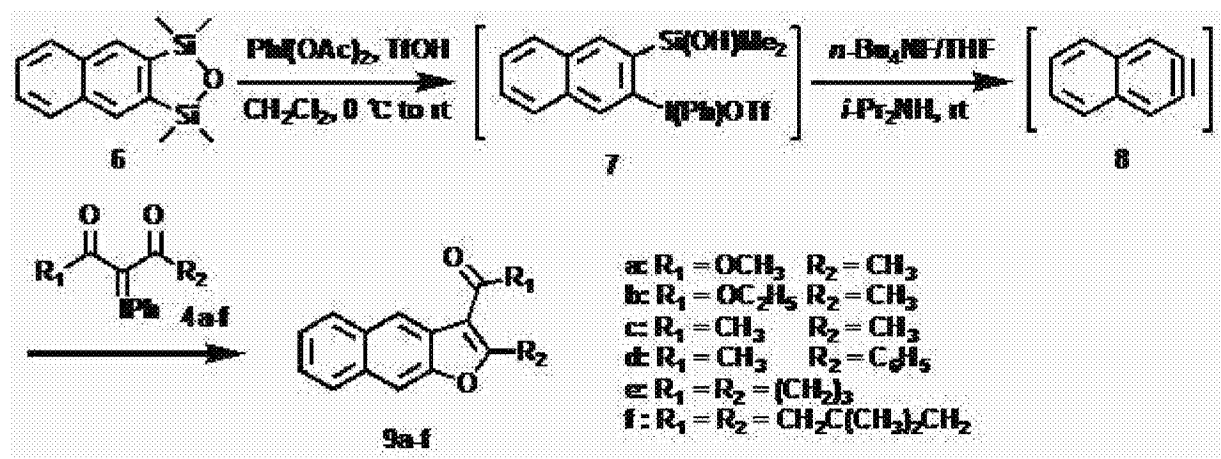
[0020] 本发明的目的之二在于提供苯并呋喃或萘并呋喃衍生物的制备方法。

[0021] 为达到上述目的,本发明的反应机理为:苯并双(氧二硅茂)(1)或氧二硅基萘(6)与二醋酸碘苯盐、三氟甲磺酸反应,生成苯基[邻(羟基二甲基硅基氧二硅基稠合苯基)]三氟磺酸碘化物(2)或苯基[邻(羟基二甲基硅基)萘基]三氟磺酸碘化物(7),依次加入二异丙胺,碘叶立德化合物 4a-f,四丁基氟化铵(TBAF)/四氢呋喃(THF),先生成芳炔中间体 3或 8,立即与碘叶立德化合物发生 [3+2] 环加成反应,生成氧二硅基苯并呋喃衍生物 5a-f或萘并呋喃衍生物 9a-f。

[0022]

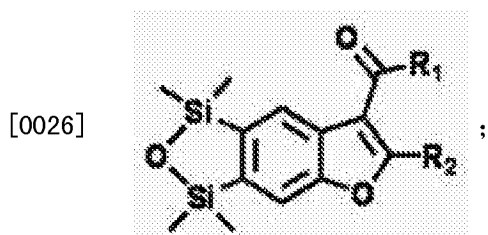


[0023]

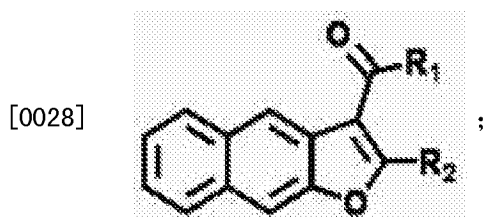


[0024] 根据上述反应机理,本发明采用如下技术方案:

[0025] 一种苯并或萘并呋喃衍生物,其特征在于所述的苯并呋喃衍生物的结构式为:



[0027] 所述的萘并呋喃衍生物的结构式为:

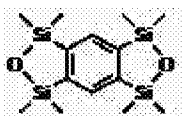


[0029] 其中,  $R_1$  为:  $-(CH_2)_3$ ,  $CH_2C(CH_3)_2CH_2$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OC_2H_5$  或  $-CH_3$

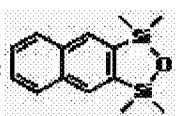
[0030]  $R_2$  为:  $(CH_2)_3$ ,  $CH_2C(CH_3)_2CH_2$ 、 $-CH_3$  或  $-C_6H_5$

[0031] 一种制备上述的苯并或萘并呋喃衍生物的方法,其特征在于该方法具有如下步骤:

[0032] a. 将二醋酸碘苯盐溶于二氯甲烷中,在惰性气氛及冰水浴下,加入三氟甲磺酸,反应 0.5 ~ 1 小时,室温反应 1 ~ 2 小时;然后在冰水浴下,将该反应溶液加入到苯并双(氧二硅茂)或氧二硅基萘的二氯甲烷溶液中,继续冰水浴反应 0.5 ~ 1 小时,室温反应 3 ~ 4 小时,最后在依次加入二异丙胺,碘叶立德化合物,四丁基氟化铵 TBAF/四氢呋喃 THF 溶液,反应 3 ~ 18 小时结束,分离提纯,得到固体即氧二硅基苯并呋喃衍生物或萘并呋喃衍生物;所述的二醋酸碘苯盐的结构式为:  $PhI(OAc)_2$ ;所述的苯并双(氧二硅茂)的结构式为:



;所述的氧二硅基萘的结构式为:



;所述的二异丙胺的结构式为:

$i-Pr_2NH$ ;所述的碘叶立德化合物的结构式为:  ;其中:  $R_1$  为:  $OCH_3$ ,  $OC_2H_5$ ,  $CH_3$ ;

$R_2$  为:  $CH_3$ ,  $C_6H_5$ ;  $R_1 = R_2$  为:  $(CH_2)_3$ ,  $CH_2C(CH_3)_2CH_2$ ;所述的二醋酸碘苯盐、三氟甲磺酸、苯并双(氧二硅茂)或氧二硅基萘、二异丙胺、碘叶立德化合物、四丁基氟化铵 TBAF 的摩尔比为: 1.5 ~ 2.5 : 3.5 ~ 4.5 : 1.0 : 3.0 ~ 4.0 : 4.0 ~ 5.0 : 3.0 ~ 4.0。

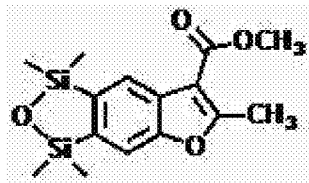
[0033] 本发明方法以苯并双(氧二硅茂)或氧二硅基萘为苯炔或萘炔前体,在室温条件下产生苯炔和萘炔,进一步与碘叶立德化合物发生环加成反应,生成苯并呋喃或萘并呋喃衍生物。该合成方法具有反应速度快、反应条件温和、环境友好等优点。

[0034] 从理论上分析,该类反应是典型的 [3+2] 环加成反应,芳炔产生即会参与反应,不同的碘叶立德化合物会影响其产率,但产率普遍较高。因此,本方法是构建苯并呋喃或萘并呋喃骨架的一种有效的方法,丰富了有机杂环化合物的合成方法。

## 具体实施方式

[0035] 实施例一：二醋酸碘苯盐(1.5 ~ 2.5 eq)、三氟甲磺酸(3.5 ~ 4.5 eq)、苯并双(氧二硅茂)(1, 1.0 eq)、二异丙胺(3.0 ~ 4.0 eq)、碘叶立德化合物(4a, 4.0 ~ 5.0 eq)、TBAF/THF (3.0 ~ 4.0 eq), 所得苯并呋喃衍生物为:2-甲基-5,6-氧二硅基-3-苯并呋喃甲酸甲酯(5a), 得率 83%, 该化合物的结构为:

[0036]



[0037] 分子式:  $C_{15}H_{20}O_4Si_2$

[0038] 中文命名: 中文命名: 2-甲基-5,6-氧二硅基-3-苯并呋喃甲酸甲酯

[0039] 英文命名: 2-Methyl-5,6-oxadisilole-3-benzofuran carboxylic acid, methyl ester

[0040] 分子量: 320.09

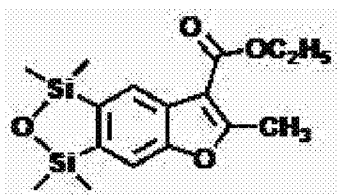
[0041] 外观: 白色粉末

[0042] 核磁共振氢谱 (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  0.38 (s, 6H), 0.40 (s, 6H), 2.77 (s, 3H), 3.96 (s, 3H), 7.59 (s, 1H), 8.14 (s, 1H) ppm.

[0043] 核磁共振碳谱 (125 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  1.3, 1.4, 14.7, 51.6, 108.7, 113.1, 124.7, 127.8, 142.4, 143.7, 155.2, 164.3, 165.0 ppm.

[0044] 实施例二：二醋酸碘苯盐(1.5 ~ 2.5 eq)、三氟甲磺酸(3.5 ~ 4.5 eq)、苯并双(氧二硅茂)(1, 1.0 eq)、二异丙胺(3.0 ~ 4.0 eq)、碘叶立德化合物(4b, 4.0 ~ 5.0 eq)、TBAF/THF (3.0 ~ 4.0 eq), 所得苯并呋喃衍生物为:2-甲基-5,6-氧二硅基-3-苯并呋喃甲酸乙酯(5b), 得率 91%, 该化合物的结构为:

[0045]



[0046] 分子式:  $C_{16}H_{22}O_4Si_2$

[0047] 中文命名: 2-甲基-5,6-氧二硅基-3-苯并呋喃甲酸乙酯

[0048] 英文命名: 2-Methyl-5,6-oxadisilole-3-benzofuran carboxylic acid, ethyl ester

[0049] 分子量: 334.11

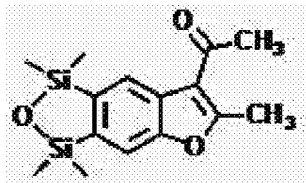
[0050] 外观: 白色粉末

[0051] 核磁共振氢谱 (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  0.39 (s, 6H), 0.40 (s, 6H), 1.45 (t,  $J = 7.0$  Hz, 3H), 2.78 (s, 3H), 4.43 (q,  $J = 7.0$  Hz, 2H), 7.60 (s, 1H), 8.18 (s, 1H) ppm.

[0052] 核磁共振碳谱 (125 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  1.35, 1.42, 14.6, 14.8, 60.5, 109.0, 113.1, 124.8, 128.0, 142.4, 143.7, 155.2, 164.0, 164.6 ppm.

[0053] 实施例三：二醋酸碘苯盐(1.5 ~ 2.5 eq)、三氟甲磺酸(3.5 ~ 4.5 eq)、苯并双(氧二硅茂)(1, 1.0 eq)、二异丙胺(3.0 ~ 4.0 eq)、碘叶立德化合物(4c, 4.0 ~ 5.0 eq)、TBAF/THF(3.0 ~ 4.0 eq), 所得苯并呋喃衍生物为:2-甲基-3-乙酰基-5,6-氧二硅基苯并呋喃(5c), 得率 85%, 该化合物的结构为:

[0054]



[0055] 分子式:  $C_{15}H_{20}O_3Si_2$

[0056] 中文命名: 2-甲基-3-乙酰基-5,6-氧二硅基苯并呋喃

[0057] 英文命名: 2-Methyl-3-acetyl-5,6-oxadisilole benzofuran

[0058] 分子量: 304.10

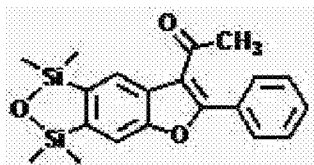
[0059] 外观: 白色粉末

[0060] 核磁共振氢谱 (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  0.39 (s, 6H), 0.41 (s, 6H), 2.66 (s, 3H), 2.79 (s, 3H), 7.62 (s, 1H), 8.17 (s, 1H) ppm。

[0061] 核磁共振碳谱 (125 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  1.3, 1.5, 15.7, 31.4, 113.3, 117.6, 124.5, 127.8, 142.8, 144.0, 155.1, 163.3, 194.3 ppm。

[0062] 实施例四：二醋酸碘苯盐(1.5 ~ 2.5 eq)、三氟甲磺酸(3.5 ~ 4.5 eq)、苯并双(氧二硅茂)(1, 1.0 eq)、二异丙胺(3.0 ~ 4.0 eq)、碘叶立德化合物(4d, 4.0 ~ 5.0 eq)、TBAF/THF(3.0 ~ 4.0 eq), 所得苯并呋喃衍生物为:2-苯基-3-乙酰基-5,6-氧二硅基苯并呋喃(5d), 得率 73%, 该化合物的结构为:

[0063]



[0064] 分子式:  $C_{20}H_{22}O_3Si_2$

[0065] 中文命名: 2-苯基-3-乙酰基-5,6-氧二硅基苯并呋喃

[0066] 英文命名: 2-Phenyl-3-acetyl-5,6-oxadisilole benzofuran

[0067] 分子量: 366.11

[0068] 外观: 白色粉末

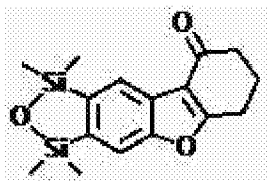
[0069] 核磁共振氢谱 (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  0.41 (s, 6H), 0.42 (s, 6H), 7.54 (s, 1H), 7.55 (s, 2H), 7.70 (s, 1H), 7.72-7.74 (m, 2H), 8.33 (s, 1H) ppm。

[0070] 核磁共振碳谱 (125 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  1.3, 1.5, 30.7, 113.5, 118.4, 125.6, 128.5, 128.9, 129.8, 130.3, 130.8, 143.1, 145.2, 155.5, 161.0, 195.9 ppm。

[0071] 实施例五：二醋酸碘苯盐(1.5 ~ 2.5 eq)、三氟甲磺酸(3.5 ~ 4.5 eq)、苯并双(氧二硅茂)(1, 1.0 eq)、二异丙胺(3.0 ~ 4.0 eq)、碘叶立德化合物(4e, 4.0 ~ 5.0 eq)、TBAF/THF(3.0 ~ 4.0 eq), 所得苯并呋喃衍生物为:3,4-二氢-7,8-氧二硅基-1(2H)-二

苯并呋喃酮(5e),得率 38%,该化合物的结构为:

[0072]



[0073] 分子式 : $C_{16}H_{20}O_3Si_2$

[0074] 中文命名 :3,4-二氢-7,8-氧二硅基-1(2*H*)-二苯并呋喃酮

[0075] 英文命名 :3,4-Dihydro-7,8-oxadisilole-1(2*H*)-dibenzofuranone

[0076] 分子量 :316.10

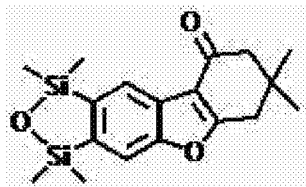
[0077] 外观 :白色粉末

[0078] 核磁共振氢谱 (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  0.386 (s, 6H), 0.390 (s, 6H), 2.26-2.31 (m, 2H), 2.61-2.64 (m, 2H), 3.04-3.06 (m, 2H), 7.64 (s, 1H), 8.27 (s, 1H) ppm。

[0079] 核磁共振碳谱 (125 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  1.4, 1.5, 22.7, 24.1, 38.1, 113.5, 116.4, 124.9, 125.3, 143.5, 144.9, 156.2, 171.7, 195.3 ppm。

[0080] 实施例六:二醋酸碘苯盐(1.5 ~ 2.5 eq)、三氟甲磺酸(3.5 ~ 4.5 eq)、苯并双(氧二硅茂)(1, 1.0 eq)、二异丙胺(3.0 ~ 4.0 eq)、碘叶立德化合物(4f, 4.0 ~ 5.0 eq)、TBAF/THF (3.0 ~ 4.0 eq),所得苯并呋喃衍生物为:3,3-二甲基-3,4-二氢-7,8-氧二硅基-1(2*H*)-二苯并呋喃酮(5f),得率 43%,该化合物的结构为:

[0081]



[0082] 分子式 : $C_{18}H_{24}O_3Si_2$

[0083] 中文命名 :3,3-二甲基-3,4-二氢-7,8-氧二硅基-1(2*H*)-二苯并呋喃酮

[0084] 英文命名 :3,3-Dimethyl-3,4-dihydro-7,8-oxadisilole-1(2*H*)-dibenzofuranone

[0085] 分子量 :344.13

[0086] 外观 :白色粉末

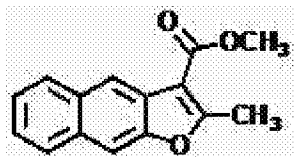
[0087] 核磁共振氢谱 (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  0.388 (s, 6H), 0.393 (s, 6H), 1.20 (s, 6H), 2.50 (s, 2H), 2.91 (s, 2H), 7.65 (s, 1H), 8.26 (s, 1H) ppm。

[0088] 核磁共振碳谱 (125 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  1.3, 1.4, 28.7, 35.4, 38.0, 52.4, 113.5, 115.2, 124.8, 125.1, 143.4, 144.7, 156.5, 170.7, 194.5 ppm。

[0089] 实施例七:二醋酸碘苯盐(1.5 ~ 2.5 eq)、三氟甲磺酸(3.5 ~ 4.5 eq)、氧二硅基萘(6, 1.0 eq)、二异丙胺(3.0 ~ 4.0 eq)、碘叶立德化合物(4a, 4.0 ~ 5.0 eq)、TBAF/THF (3.0 ~ 4.0 eq),所得萘并呋喃衍生物为:2-甲基-3-萘并[2,3-*b*]呋喃甲酸甲酯(9a),得率 62%,该化合物的结构为:



[0090]

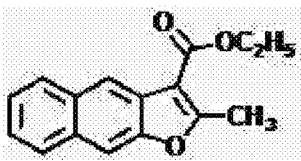
[0091] 分子式 : $C_{15}H_{12}O_3$ [0092] 中文命名 : 2-甲基-3-萘并[2,3-*b*]呋喃甲酸甲酯[0093] 英文命名 : 2-Methyl naphtho[2,3-*b*]furan-3-carboxylic acid, methyl ester

[0094] 分子量 :240.08

[0095] 外观 :黄色粉末

[0096] 核磁共振氢谱 (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  2.81 (s, 3H), 4.00 (s, 3H), 7.43-7.48 (m, 2H), 7.80 (s, 1H), 7.89-7.91 (m, 1H), 7.98-8.00 (m, 1H), 8.39 (s, 1H) ppm。[0097] 核磁共振碳谱 (125 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  14.9, 51.6, 106.6, 108.5, 119.9, 124.5, 125.2, 126.7, 127.9, 128.5, 131.1, 131.2, 152.7, 164.9, 166.8 ppm。[0098] 实施例八 :二醋酸碘苯盐(1.5~2.5 eq)、三氟甲磺酸(3.5~4.5 eq)、氧二硅基萘(6, 1.0 eq)、二异丙胺(3.0~4.0 eq)、碘叶立德化合物(4b, 4.0~5.0 eq)、TBAF/THF(3.0~4.0 eq),所得萘并呋喃衍生物为 :2-甲基-3-萘并[2,3-*b*]呋喃甲酸乙酯(9b),得率 55%,该化合物的结构为 :

[0099]

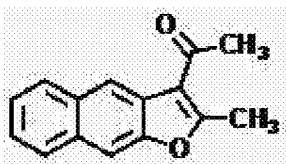
[0100] 分子式 : $C_{16}H_{14}O_3$ [0101] 中文命名 : 2-甲基-3-萘并[2,3-*b*]呋喃甲酸乙酯[0102] 英文命名 : 2-Methyl naphtho[2,3-*b*]furan-3-carboxylic acid, ethyl ester

[0103] 分子量 :254.09

[0104] 外观 :黄色粉末

[0105] 核磁共振氢谱 (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  1.50 (t,  $J = 7.0$  Hz, 3H), 2.82 (s, 3H), 4.47 (q,  $J = 7.0$  Hz, 2H), 7.44-7.48 (m, 2H), 7.80 (s, 1H), 7.90-7.91 (m, 1H), 7.98-8.00 (m, 1H), 8.41 (s, 1H) ppm。[0106] 核磁共振碳谱 (125 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  14.6, 14.7, 60.5, 106.5, 108.6, 119.9, 124.5, 125.2, 126.8, 127.9, 128.5, 131.0, 131.2, 152.7, 164.5, 166.6 ppm。[0107] 实施例九 :二醋酸碘苯盐(1.5~2.5 eq)、三氟甲磺酸(3.5~4.5 eq)、氧二硅基萘(6, 1.0 eq)、二异丙胺(3.0~4.0 eq)、碘叶立德化合物(4c, 4.0~5.0 eq)、TBAF/THF(3.0~4.0 eq),所得萘并呋喃衍生物为 :2-甲基-3-乙酰基萘并[2,3-*b*]呋喃(9c),得率 60%,该化合物的结构为 :

[0108]



[0109] 分子式 : $C_{15}H_{12}O_2$

[0110] 中文命名 : 2-甲基-3-乙酰基萘并[2,3-*b*]呋喃

[0111] 英文命名 : 2-Methyl-3-acetyl naphtho[2,3-*b*]furan

[0112] 中文命名 : 2-甲基-3-乙酰基-5,6-氧二硅基萘并呋喃

[0113] 分子量 : 224.08

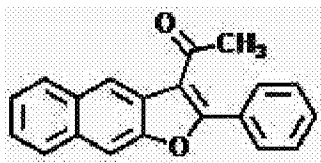
[0114] 外观 : 黄色粉末

[0115] 核磁共振氢谱 (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  2.73 (s, 3H), 2.84 (s, 3H), 7.46-7.48 (m, 2H), 7.84 (s, 1H), 7.91-7.93 (m, 1H), 7.99-8.01 (m, 1H), 8.41 (s, 1H) ppm。

[0116] 核磁共振碳谱 (125 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  15.9, 31.4, 106.8, 117.2, 119.9, 124.7, 125.5, 126.8, 127.9, 128.5, 130.3, 131.2, 152.6, 166.0, 194.1 ppm。

[0117] 实施例十: 二醋酸碘苯盐(1.5 ~ 2.5 eq)、三氟甲磺酸(3.5 ~ 4.5 eq)、氧二硅基萘(6, 1.0 eq)、二异丙胺(3.0 ~ 4.0 eq)、碘叶立德化合物(4d, 4.0 ~ 5.0 eq)、TBAF/THF(3.0 ~ 4.0 eq), 所得萘并呋喃衍生物为: 2-甲基-3-乙酰基萘并[2,3-*b*]呋喃(9d), 得率 62%, 该化合物的结构为:

[0118]



[0119] 分子式 : $C_{20}H_{14}O_2$

[0120] 中文命名 : 2-苯基-3-乙酰基萘并[2,3-*b*]呋喃

[0121] 英文命名 : 2-Phenyl-3-acetyl naphtho[2,3-*b*]furan

[0122] 分子量 : 286.10

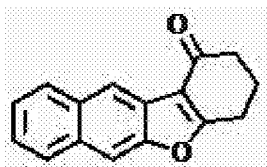
[0123] 外观 : 黄色粉末

[0124] 核磁共振氢谱 (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  2.43 (s, 3H), 7.46-7.51 (m, 3H), 7.57-7.58 (m, 2H), 7.81-7.83 (m, 2H), 7.92 (s, 1H), 7.94 (d,  $J=7.5$  Hz, 1H), 8.03-8.04 (m, 1H), 8.63 (s, 1H) ppm。

[0125] 核磁共振碳谱 (125 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  29.9, 106.9, 118.0, 121.2, 124.7, 125.7, 127.5, 127.9, 128.8, 128.9, 130.0, 130.2, 131.1, 131.4, 131.9, 152.8, 163.2, 195.5 ppm。

[0126] 实施例十一: 二醋酸碘苯盐(1.5 ~ 2.5 eq)、三氟甲磺酸(3.5 ~ 4.5 eq)、氧二硅基萘(6, 1.0 eq)、二异丙胺(3.0 ~ 4.0 eq)、碘叶立德化合物(4e, 4.0 ~ 5.0 eq)、TBAF/THF(3.0 ~ 4.0 eq), 所得萘并呋喃衍生物为: 3,4-二氢萘并[*b*]萘并[2,3-*d*]呋喃-1(2*H*)-酮(9e), 得率 40%, 该化合物的结构为:

[0127]



[0128] 分子式 : $C_{16}H_{12}O_2$

[0129] 中文命名 :3,4-二氢苯并[b]萘并[2,3-d]呋喃-1(2H)-酮

[0130] 英文命名 :3,4-Dihydrobenzo[b]naphtho[2,3-d]furan-1(2H)-one

[0131] 分子量 :236.08

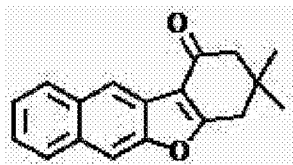
[0132] 外观 :黄色粉末

[0133] 核磁共振氢谱 (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  2.30-2.35 (m, 2H), 2.65-2.68 (m, 2H), 3.08-3.10 (m, 2H) 7.47-7.49 (m, 2H), 7.87 (s, 1H), 7.91-7.93 (m, 1H), 8.00-8.01 (m, 1H), 8.53 (s, 1H) ppm。

[0134] 核磁共振碳谱 (125 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  22.5, 24.2, 37.9, 107.2, 116.2, 120.2, 124.0, 124.9, 125.6, 128.1, 128.6, 131.45, 131.51, 153.5, 174.0, 194.8 ppm。

[0135] 实施例十二 :二醋酸碘苯盐(1.5~2.5 eq)、三氟甲磺酸(3.5~4.5 eq)、氧二硅基萘(6, 1.0 eq)、二异丙胺(3.0~4.0 eq)、碘叶立德化合物(4f, 4.0~5.0 eq)、TBAF/THF(3.0~4.0 eq),所得萘并呋喃衍生物为 :3,3-二甲基-3,4-二氢苯并[b]萘并[2,3-d]呋喃-1(2H)-酮(9f),得率 45%,该化合物的结构为 :

[0136]



[0137] 分子式 : $C_{18}H_{16}O_2$

[0138] 中文命名 :3,3-二甲基-3,4-二氢苯并[b]萘并[2,3-d]呋喃-1(2H)-酮

[0139] 英文命名 :3,3-Dimethyl-3,4-dihydrobenzo[b]naphtho[2,3-d]furan-1(2H)-one

[0140] 分子量 :264.12

[0141] 外观 :黄色粉末

[0142] 核磁共振氢谱 (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  1.23 (s, 6H), 2.53 (s, 2H), 2.94 (s, 2H) 7.45-7.50 (m, 2H), 7.87 (s, 1H), 7.91-7.93 (m, 1H), 8.00-8.01 (m, 1H), 8.51 (s, 1H) ppm。

[0143] 核磁共振碳谱 (125 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  28.9, 35.3, 38.1, 52.3, 107.2, 115.0, 120.1, 123.9, 124.9, 125.6, 128.1, 128.6, 131.4, 131.5, 153.9, 173.1, 194.1 ppm。