

Abstract

A synthesis of a series of 2,3-disubstituted benzopyrans using DBU-induced intramolecular cyclization reactions of aryl 1,2-diketone systems has been developed. The preparation of the key precursor aryl diketone intermediates have been achieved by three step sequences from halophenol derivatives comprising alkylation with ethyl 2-bromoacetate, Sonogashira coupling reaction with terminal alkynes, and ruthenium catalyzed oxidation of the corresponding alkynyl arenes. The intramolecular cyclization/dehydration sequence induced by DBU demonstrated a high degree of regioselectivity with preference for 6-*exo-trig* cyclization leading to the formation of γ -benzopyranone derivatives.

บทคัดย่อ

การสังเคราะห์อนุพันธ์ของสารเบนโซไพราโนที่มีหมู่แทนที่ที่ตำแหน่ง 2 และ 3 โดยใช้เบส DBU ในการชักนำให้เกิดปฏิกิริยาการปิดวงภายในโมเลกุล ของสารในกลุ่ม แอริล 1,2 ไดคีโตน ได้รับการพัฒนาขึ้น โดยการเตรียมสาร แอริล 1,2 ไดคีโตน ซึ่งเป็นสารตั้งต้นสำคัญ ทำจากปฏิกิริยา 3 ขั้นตอน เริ่มจากนำสารอนุพันธ์ฮาโลฟีนอลมาผ่านปฏิกิริยาเอคคิเลชัน กับ เอทิล 2-โบรโมแอซิเตต ตามด้วยปฏิกิริยา Sonogira กับสารเทอร์มินอลอัลไคน์ แล้วจึงทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอริลอัลไคน์ที่เตรียมได้ การเกิดปฏิกิริยาการปิดวงภายในโมเลกุล และปฏิกิริยาการดึงออกของน้ำสาร แอริล 1,2 ไดคีโตน ที่ชักนำโดย DBU นี้ มีความเลือกจำเพาะของตำแหน่งในการเกิดปฏิกิริยาสูง ต่อการเกิดการปิดวงแบบ 6-*exo-trig* ซึ่งนำไปสู่การเกิดสารอนุพันธ์ประเภทแกมมา เบนโซไพราโน