

二苯并吡喃酮及其衍生物的合成研究进展

张虎虎*, 薛梓超, 陈兴楠, 樊晓辉*

兰州交通大学化学化工学院, 甘肃 兰州

收稿日期: 2025年4月30日; 录用日期: 2025年6月4日; 发布日期: 2025年6月13日

摘要

二苯并吡喃酮及其衍生物是一类具有重要生物活性和应用价值的杂环化合物, 广泛存在于天然产物(如黄酮类、香豆素类化合物)中, 并展现出抗氧化、抗炎、抗菌及抗肿瘤等特性。近年来, 其合成研究已成为有机领域的热点之一。本文系统综述了此类化合物在药物化学和材料科学中的应用潜力, 以及合成策略与研究进展, 重点讨论了传统合成路线和近年来发展的绿色合成方法。指出了当前合成领域中存在的挑战, 并对未来研究方向进行了展望, 为二苯并吡喃酮化合物的合成及应用研究提供参考。

关键词

二苯并吡喃酮, 三环骨架, 生物活性, 药理活性

Research Progress on the Synthesis of Dibenzopyranone and Its Derivatives

Huhu Zhang*, Zichao Xue, Xingnan Chen, Xiaohui Fan*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou Gansu

Received: Apr. 30th, 2025; accepted: Jun. 4th, 2025; published: Jun. 13th, 2025

Abstract

Dibenzopyranone and its derivatives are a class of heterocyclic compounds with important biological activity and application value, widely present in natural products such as flavonoids and coumarins, and exhibiting antioxidant, anti-inflammatory, antibacterial, and anti-tumor properties. In recent years, its synthesis research has become one of the hotspots in the organic field. This article systematically reviews the potential applications of such compounds in medicinal chemistry and materials science, as well as their synthesis strategies and research progress, with a focus on traditional synthesis routes and green synthesis methods developed in recent years. The challenges in

*通讯作者。

文章引用: 张虎虎, 薛梓超, 陈兴楠, 樊晓辉. 二苯并吡喃酮及其衍生物的合成研究进展[J]. 有机化学研究, 2025, 13(2): 133-145. DOI: 10.12677/jocr.2025.132014

the current synthesis field were pointed out, and future research directions were discussed, providing reference for the synthesis and application research of dibenzopyranone compounds.

Keywords

Dibenzopyranone, Tricyclic Framework, Biological Activity, Pharmacological Activity

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

二苯并吡喃酮(dibenzopyranone)衍生物是一类具有双苯并稠合吡喃酮环骨架的杂环化合物(图 1), 其结构广泛存在于天然产物(如黄酮类、香豆素类及部分生物碱)和药物分子中[1]-[4]。由于其独特的共轭结构及多功能特性, 这类化合物表现出显著的生物活性, 包括抗氧化、抗炎、抗肿瘤和神经保护作用, 在药物开发、功能材料及天然产物全合成领域备受关注[5]-[7]。近年来, 随着绿色化学理念的兴起和合成方法学的快速发展, 二苯并吡喃酮及其衍生物的高效、选择性合成成为有机化学研究的热点之一。

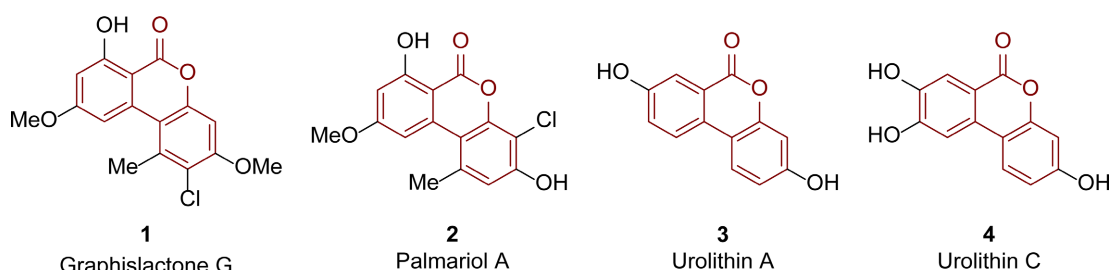


Figure 1. Core skeleton of dibenzopyranone derivatives

图 1. 二苯并吡喃酮衍生物的核心骨架

传统合成策略(如分子内环化、Friedel-Crafts 酰基化)虽能构建其核心骨架, 但常面临反应条件苛刻、区域选择性差及环境友好性欠缺等局限。此外, 复杂取代基(如多羟基、氨基或杂环基团)的精准引入仍存在挑战, 制约了其功能化衍生物的多样化设计与应用拓展。近年来, 过渡金属催化、光化学合成及生物酶催化等新兴技术的引入, 为二苯并吡喃酮的合成提供了更高效、可持续的路径, 同时推动了其在药物化学和材料科学中的创新应用。

本文旨在系统梳理近二十年来二苯并吡喃酮及其衍生物的合成研究进展, 重点分析不同合成策略(经典方法与新兴技术)的机理特点、适用范围及局限性, 探讨取代基效应与功能化修饰对化合物性能的影响, 并总结其在跨学科领域的应用潜力。最后, 结合当前挑战与绿色化学发展趋势, 对未来研究方向提出展望, 以期为该领域的进一步研究提供理论参考和技术借鉴。

2. 二苯并吡喃酮衍生物的应用

2.1. 二苯并吡喃酮衍生物的生物来源

二苯并吡喃酮及其衍生物作为一类重要的天然杂环化合物, 广泛分布于真菌、地衣、细菌、高等植物乃至动物排泄物中(图 2), 展现了生命体在进化过程中形成的独特化学适应性[8]-[11]。在植物界, 其核

心骨架常见于黄酮类(如银杏双黄酮)、香豆素类(如补骨脂素)及木脂素等次生代谢产物中,通过鞣花酸途径衍生而来,承担抗氧化、抗紫外及抵御病原侵袭等生态功能[12][13]。在真菌和微生物(如青霉菌、链霉菌)中,则多由聚酮合酶(PKS)催化生成,形成具有抗菌或信号传递活性的分子(如灰黄霉素)[14][15]。这些天然来源的化合物不仅揭示了生物代谢路径的多样性,也为药物开发(如抗肿瘤、抗菌剂)和仿生合成提供了关键结构模板[16]-[18]。未来,结合合成生物学与代谢工程,有望进一步挖掘其生物合成潜力,推动绿色、高效的天然产物定向生产与功能优化。

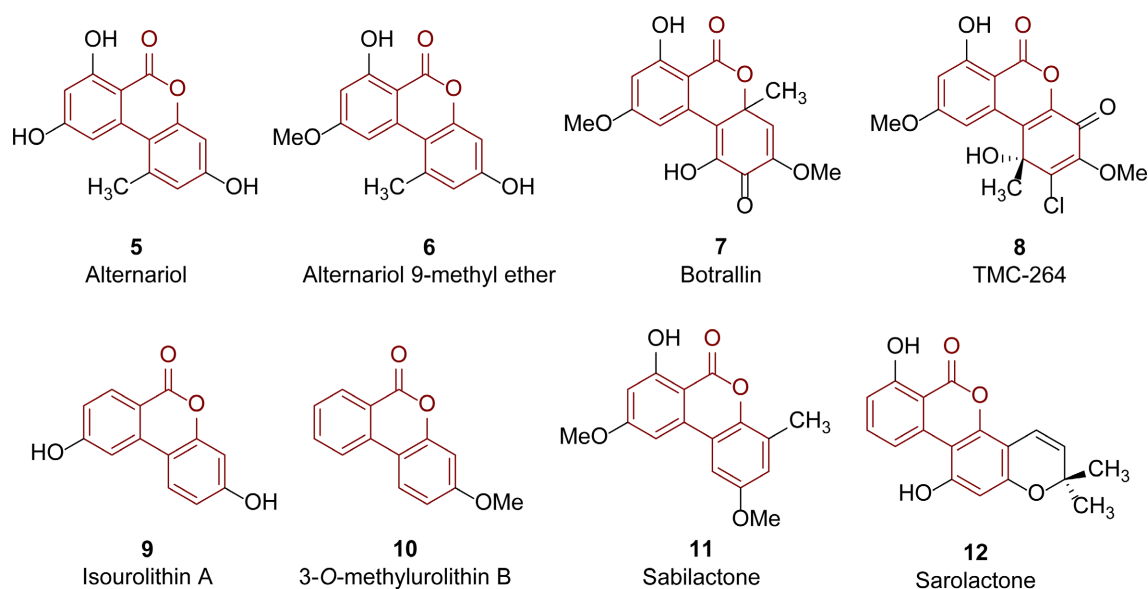


Figure 2. Biological sources of dibenzopyranone derivatives

图 2. 二苯并吡喃酮衍生物的生物来源

2.2. 二苯并吡喃酮衍生物的生物活性

二苯并吡喃酮衍生物凭借其独特的共轭骨架与可调控的取代基修饰,展现出多维度生物活性,包括抗肿瘤(如抑制拓扑异构酶、诱导细胞凋亡)、抗菌抗真菌(如破坏微生物膜结构、靶向微管蛋白)、抗炎(调控 NF- κ B/COX-2 通路)及抗氧化(清除自由基、螯合金属离子)等核心药理作用,其中灰黄霉素、黄酮类类似物等已作为经典药物或先导化合物应用于临床前研究(图 3)[19]-[22]。此外,其在抗病毒、神经保护及代谢疾病干预中的潜力亦逐步显现。尽管活性多样,其靶点特异性、体内代谢机制及构效关系仍需深入解析;未来通过计算化学指导的理性设计、多靶点策略及纳米递送技术,有望突破转化瓶颈,推动该类化合物在精准治疗与绿色药物开发中的创新应用。

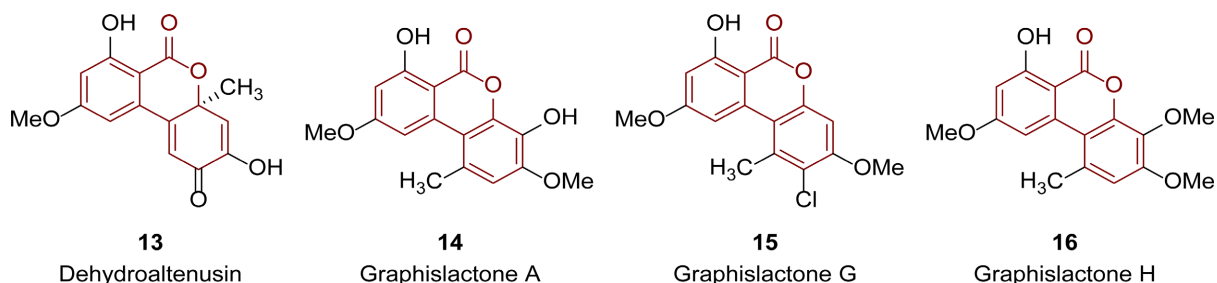


Figure 3. Biological activities of dibenzopyranone derivatives

图 3. 二苯并吡喃酮衍生物的生物活性

3. 二苯并吡喃酮及其衍生物的合成方法

近年来,随着有机合成化学的快速发展,研究人员已开发了多种高效构建二苯并吡喃酮骨架的合成策略。包括传统的环化反应、过渡金属催化反应、光催化反应等。这些方法不仅显著提高了这类化合物合成效率,还通过精确控制反应条件,实现了复杂二苯并吡喃酮化合物骨架的构建,为其合成提供了多样化的途径。在本节中我们对这些合成方法进行了简单归纳和总结。

2004 年, Zhou 课题组[23]报道了一种在温和条件下从 2-苯基苯酚/2-甲氧基联苯区域选择性地合成硼杂芳烃的方法,然后以硼杂芳烃作为合成中间体,通过 CO 插入反应,成功合成了二苯并吡喃酮及其衍生物(图 4)。但是该方法存在反应步骤繁琐、需要使用昂贵的金属催化剂、同时使用了有毒的一氧化碳气体以及反应条件苛刻等显著缺点。

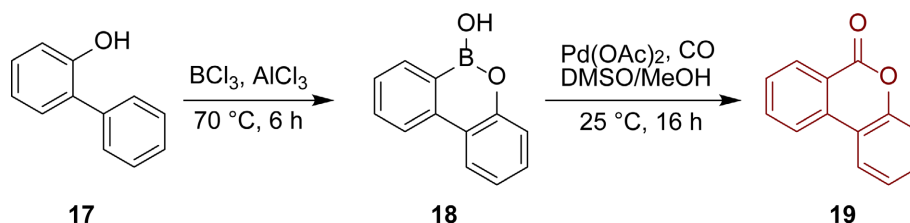


Figure 4. Construction of dibenzopyranone compound skeletons via selective CO insertion into boroaromatics
图 4. CO 选择性插入硼杂芳烃构建二苯并吡喃酮化合物骨架

2010 年, Vishnumurthy 课题组[24]报道了一种微波辅助的高效合成方法,通过溴代芳基羧酸酯和邻羟基芳基硼酸发生分子间偶联内酯化反应,以良好至优异的收率获得二苯并吡喃酮及其衍生物(图 5)。这一策略不仅简化了合成步骤,还展示了其在高效构建复杂分子骨架中的广泛应用潜力。但是该反应需要使用昂贵的金属钯催化剂,增加了反应成本。

2011 年, 邓国军教授课题组[25]报道了一种高选择性的钯/铜共催化串联反应策略,以邻卤代芳基酯和邻硝基苯甲酸为起始原料,通过一锅法脱羧交叉偶联和环化反应,高效合成了二苯并吡喃酮及其衍生物(图 6)。该方法对多种不同官能团取代的底物均表现出良好的耐受性。

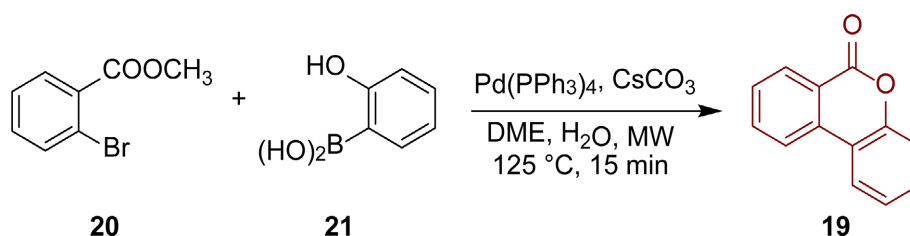


Figure 5. Synthesis of dibenzopyranone via intermolecular coupling-lactonization
图 5. 分子间偶联内酯化反应合成二苯并吡喃酮

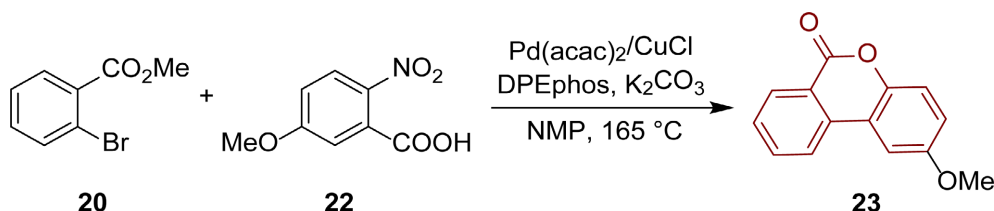


Figure 6. Construction of dibenzopyranone compound skeletons via Pd/Cu Co-catalyzed tandem synthesis
图 6. 钯/铜共催化串联合成策略构建二苯并吡喃酮化合物骨架

2013 年, 翟宏斌教授课题组[26]报道了一种高效的串联钯催化策略, 通过 2-碘芳基酯和 2-重氮二氢萘酮的交叉偶联/芳构化反应, 成功以 90% 的优异收率合成了二苯并吡喃酮化合物 **26** (图 7)。该方法条件温和、官能团耐受性好、选择性高, 为二苯并吡喃酮化合物的合成提供了一种高效的合成途径。然而, 该实验过程中也使用了昂贵的金属催化剂, 显著增加了反应成本。

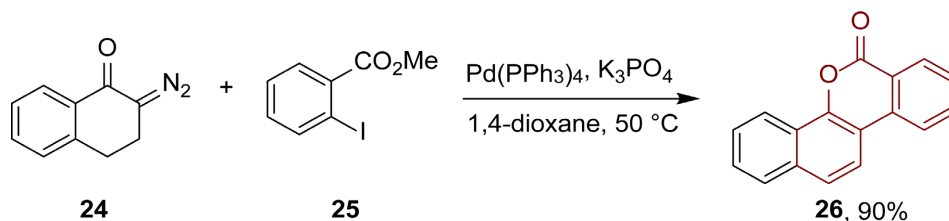


Figure 7. Synthesis of dibenzopyranone via Pd-catalyzed tandem cross-dehydrogenative coupling/aromatization
图 7. 钯催化串联交叉脱氢偶联/芳构化反应合成二苯并吡喃酮

2013 年, Ray 课题组[27]报道了一种高效的串联反应策略, 以 2-羟基芳基硼酸和邻溴苯甲醛/邻溴萘甲醛衍生物为起始原料, 通过一锅法串联交叉偶联/氧化内酯化反应, 高效合成了二苯并吡喃酮化合物(图 8)。他们提出该转化过程包含三个关键步骤: Suzuki-Miyaura 交叉偶联、半缩醛形成和氧化内酯化过程(图 9)。其中, 氧化内酯化是整体转化的关键步骤, 驱动反应向目标产物高效进行。由于生成半缩醛时是可逆反应, 使得此过程的收率普遍较低, 底物适应性较差, 而且反应过程中需要使用昂贵的金属催化剂, 增加了反应成本。

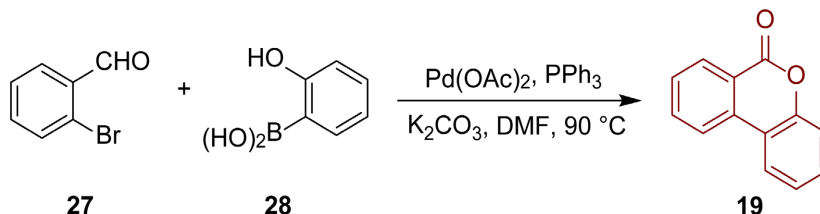


Figure 8. Synthesis of dibenzopyranone via intermolecular coupling-lactonization
图 8. 分子间偶联内酯化反应合成二苯并吡喃酮

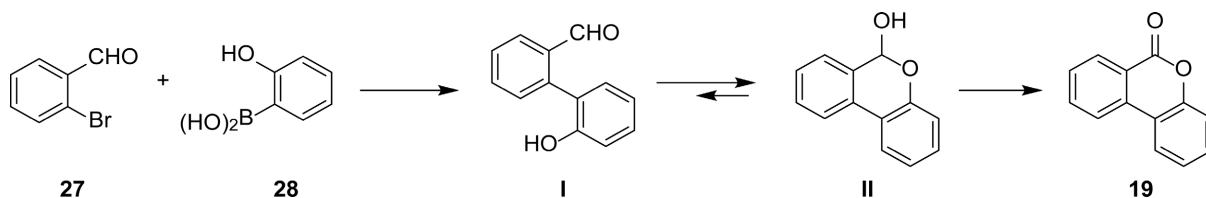


Figure 9. Reaction mechanism
图 9. 反应历程

2015 年, Ray 课题组[28]利用廉价的 CuCl 催化剂和 TBHP(叔丁基过氧化氢)氧化剂, 在室温下通过邻芳基苯甲醛化合物的分子内氧化内酯化反应, 成功合成了一系列二苯并吡喃酮化合物(图 10)。该方法不仅条件温和、操作简便, 还具有良好的底物耐受性。此外, 他们还成功将该方法应用于天然产物尿石素 A-C 的合成, 进一步证明了其在复杂天然产物合成中的实用价值。与其他方法相比, 此过程避免了昂贵金属催化剂的使用, 降低了反应成本, 但是却需要使用大过量的过氧化物(TBHP), 增加了实验风险。

2015 年, 李浩教授课题组[29]报道了一种用于选择性有氧化醚类和烷基芳烃中结构多样的苄基 sp^3 杂化的 C-H 活化策略。该方法采用一种易于制备且可回收的 TEMPO 衍生磺酸盐作催化剂, 结合廉价易

得的 NaNO_2 和 HCl 作为辅助催化剂, 在 O_2 氧化的条件下进行反应(图 11)。虽然该反应能够从易得的芳香环醚类化合物出发, 以中等至良好的收率高效合成二苯并吡喃酮化合物, 但是在反应过程中需要使用易挥发的碘以及氧气氧化, 条件相对苛刻。

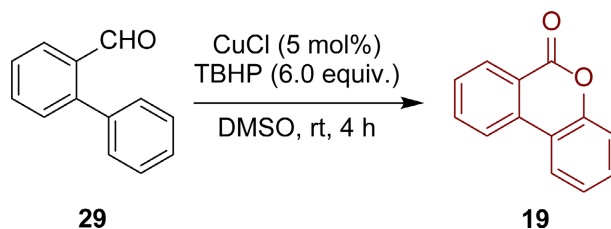


Figure 10. Synthesis of dibenzopyranone compounds via intramolecular oxidative-dehydrogenative lactonization of O-arylbenzaldehydes

图 10. 邻芳基苯甲醛分子内氧化脱氢内酯化反应合成二苯并吡喃酮化合物

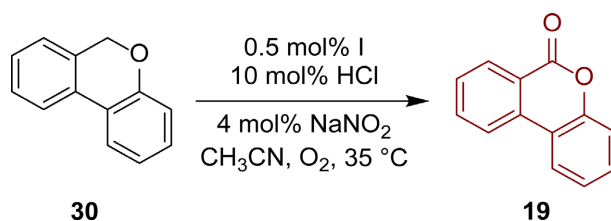


Figure 11. Synthesis of dibenzopyranone compounds via aerobic oxidation of aromatic cyclic ethers

图 11. 芳香环醚化合物有氧化反应合成二苯并吡喃酮化合物

2016 年, López-Cortés 课题组[30]开发了一种基于吡咯环被 α -膦或磷杂环戊二烯单元取代的新型[N,P]配体, 并以极高的收率合成了这些配体的钯配合物(图 12)。以 2-碘代芳基酯类化合物为起始原料, 通过直接分子内芳基化反应, 成功合成了二苯并吡喃酮和菲啶酮化合物。这一策略不仅展示了新型[N,P]配体在钯催化反应中的高效性, 还为二苯并吡喃酮和菲啶酮化合物的合成提供了一种简洁且实用的新方法。但该方法反应步骤较为繁琐, 反应条件苛刻, 需要提前制备[N,P]配体, 此外, 由于产生副产物 33, 使得该反应的收率较低, 底物普适性较差。

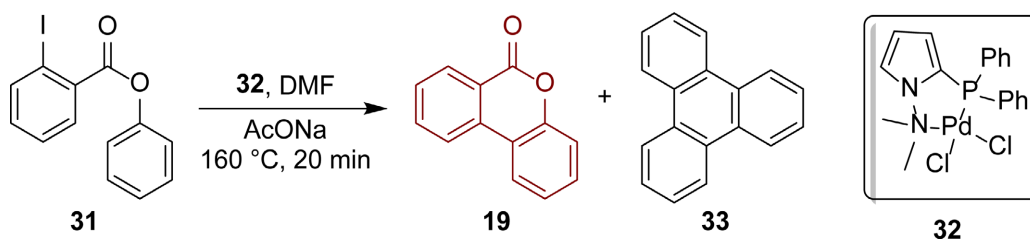


Figure 12. [N,P] ligand-catalyzed synthesis of dibenzopyranone derivatives

图 12. [N,P]配体催化合成二苯并吡喃酮衍生物

2017 年, 金红卫课题组[31]报道了一种温和且高效的合成策略, 用于构建二苯并吡喃酮和吡唑并苯并吡喃酮骨架。该策略基于 $\text{Cu}^0/\text{Selectfluor}$ 催化体系, 通过邻芳基苯甲醛和 5-芳基吡唑-4-甲醛的双 C-H 活化/氧插入反应高效合成二苯并吡喃酮化合物(图 13)。初步机理研究表明, 水分子和氧气在吡喃酮环骨架的形成中均作为氧原子的来源, 共同驱动反应向目标产物高效转化(图 14)。该方法在构建二苯并吡喃酮骨架时具有反应条件温和、使用廉价的铜催化剂、起始原料易于获得以及能够合成杂环并苯并吡喃酮化合物等多个显著优势。

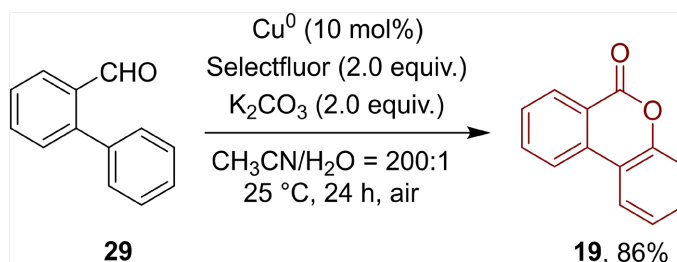


Figure 13. Synthesis of dibenzopyranone compounds via Cu^0 /Selectfluor-catalyzed oxidation of O-arylbenzaldehydes

图 13. Cu^0 /Selectfluor 体系催化邻芳基苯甲醛合成二苯并吡喃酮化合物

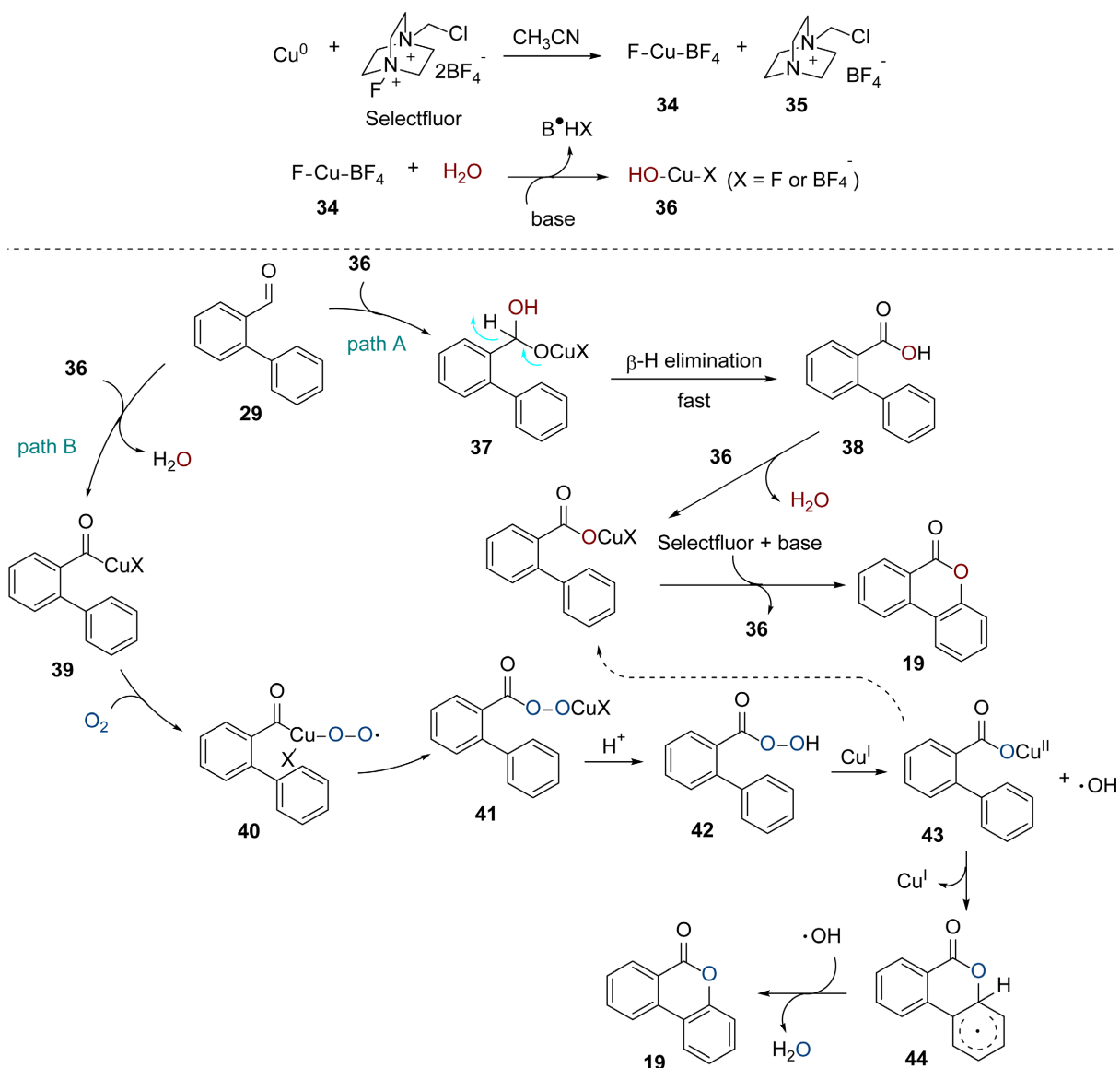


Figure 14. Possible reaction mechanism

图 14. 可能反应历程

2017 年, Kouznetsov 课题组^[32]通过 $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$ 催化 C-H 芳基化反应进行分子内环化, 从非活化的 2-溴芳基苯基醚高效合成了 6*H*-苯并[*c*]色烯 **30**, 随后使用过氧化叔丁醇将化合物 **30** 氧化成二苯并吡

喃酮(图 15)。与传统的合成策略相比,该方法避免了昂贵、敏感且有毒的过渡金属催化剂和配体的使用。但同时也存在一些明显的缺陷,比如反应步骤繁琐,反应时间长等。

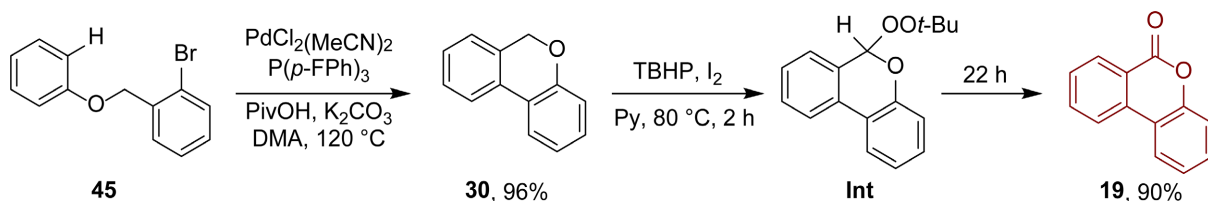


Figure 15. Synthesis of dibenzopyranone via intramolecular cyclization of bromoaryl benzyl ethers

图 15. 溴芳基苄基醚分子内环化反应合成二苯并吡喃酮

2018 年,李纲课题组[33]报道了一种配体导向位点选择性酯化反应,通过 Rh^{II} 催化的 C-H 活化策略,在氧化还原中性条件下,实现了 2-芳基酚与 CO_2 的内酯化反应,高效构建了二苯并吡喃酮骨架(图 16)。与传统方法不同,该反应无需使用还原剂或氧化剂,为 CO_2 与芳烃的内酯化转化过程提供了一个相对简单且温和的反应环境。通过使用磷配体与 $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ 的组合,成功克服了传统碱性条件下酚衍生物主导的 Kolbe-Schmitt 型反应的区域选择性难题,揭示了配体在 C-H 活化/内酯化反应中促进反应活性和位点选择性的作用。但是该反应需要使用有毒的二氧化碳气体,存在一定的安全隐患。

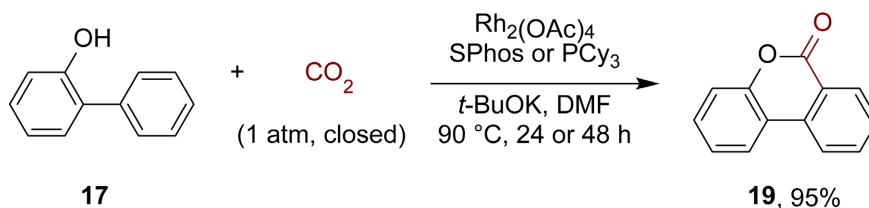


Figure 16. Synthesis of dibenzopyranone via intermolecular lactonization of O-arylphenols with CO_2

图 16. 邻芳基苯酚与 CO_2 分子间内酯化反应合成二苯并吡喃酮

2018 年,罗三中教授课题组[34]报道了一种通过自由基过程构建芳烃 C-O 键的电化学策略。该方法利用 DDQ 作为氧化剂,使用廉价的玻碳电极,通过自由基取代过程促进邻芳基苯甲酸衍生物的分子内内酯化反应,高效合成了二苯并吡喃酮衍生物(图 17)。这一方法为构建具有重要生物活性的二苯并吡喃酮化合物提供了一种高效的合成途径,但在实验过程中需要使用氧化剂和玻碳电极,略显繁琐。

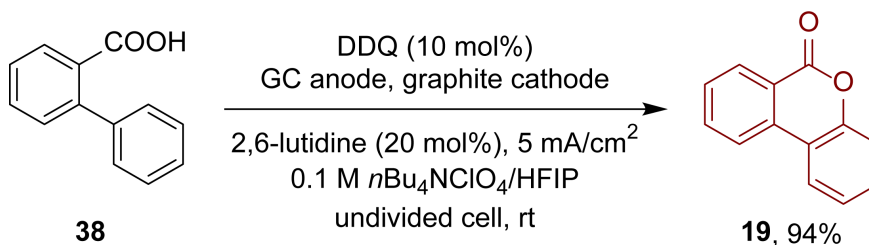


Figure 17. Synthesis of dibenzopyranone compounds via radical substitution-promoted intramolecular lactonization of carboxy-substituted arenes

图 17. 自由基取代芳烃羧基促进分子内内酯化反应合成二苯并吡喃酮化合物

2019 年, Khosravi 课题组[35]通过茚酮的氧化策略,高效构建了二苯并吡喃酮骨架。该反应在碱性条件下,使用 1.0 当量的 UDHP (尿素-2,2-二氢过氧丙烷)作为氧化剂,在乙腈的溶液中顺利将茚酮氧化为二苯并吡喃酮(图 18)。该方法操作简单,条件温和,反应效率高且具有良好的底物适应性。

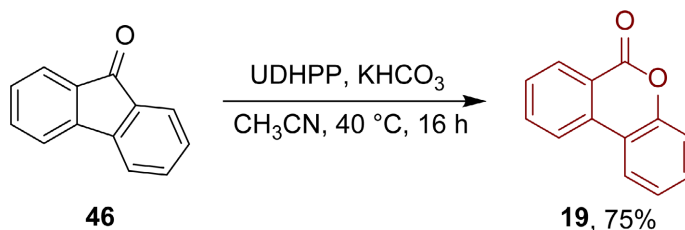


Figure 18. UDHP-oxidized fluorenone to dibenzopyranone derivatives

图 18. UDHP 氧化茚酮生成二苯并吡喃酮衍生物

2019 年, 叶松教授课题组[36]开发了一种可见光催化的串联多步 C-H 键氧化和脱氢内酯化反应, 用于将邻芳基甲苯化合物高效转化为二苯并吡喃酮化合物(图 19)。该方法的特点是以 O_2 作为最终氧化剂, 多步实现了 C-H 键的官能团化, 反应条件温和、官能团耐受性好。此外, 相应的 1,1'-联苯类化合物的醛、醇和羧酸衍生物也能顺利进行该反应, 进一步展示了该方法的广泛适用性。但是在反应的过程中需要使用氧气, 而且反应时间较长。

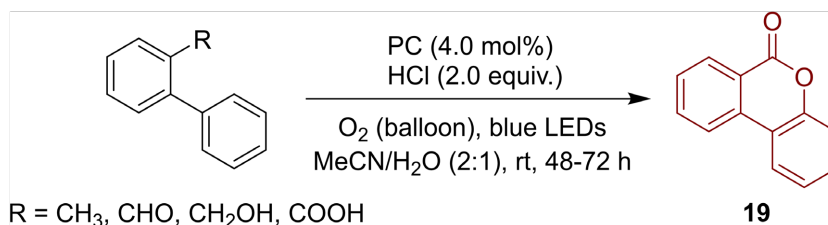


Figure 19. Synthesis of dibenzopyranone via visible-light-catalyzed oxidative-dehydrogenative lactonization

图 19. 可见光催化的氧化脱氢内酯化反应合成二苯并吡喃酮

2020 年, Mashima 课题组[37]通过将 $\text{Ce}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ 与相应的羧酸混合, 原位生成铈(IV)配位的羧酸盐在常压条件下用蓝光发光二极管(蓝光 LED)照射, 经过配体到金属的电荷转移(LMCT)过程, 实现了脂肪族羧酸的脱羧氧化内酯化反应, 高效合成了二苯并吡喃酮化合物(图 20)。该反应体系无需任何添加剂, 反应条件温和, 反应收率优异且对多种官能团具有良好的耐受性。

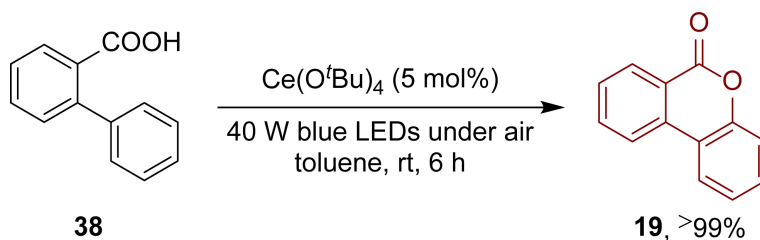


Figure 20. Synthesis of dibenzopyranone compounds via intramolecular oxidative lactonization of O-arylbenzoic acids

图 20. 邻芳基苯甲酸分子内氧化内酯化反应合成二苯并吡喃酮化合物

2022 年, 沈都益课题组[38]利用 Co/PMS 体系通过分子内 O-H/C-X 键氧化内酯化反应, 将邻芳基苯甲酸高效转化为二苯并吡喃酮化合物(图 21)。机理研究表明, 单过氧硫酸钾产生的硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)是主要的活性氧化剂, 产生的高价钴-氧中间体和羟基自由基($\cdot\text{OH}$)都参与了反应, 并对起始原料的转化过程起到了关键作用。该过程条件温和, 操作简单, 具有良好的底物适应性。

2023 年, Natarajan 课题组[39]使用非均相可见光介导的氧化还原反应策略, 以石墨相氮化碳($g\text{-C}_3\text{N}_4$)作为催化剂, 2-芳基苯基甲基醚作为起始原料, 通过一锅法高效合成了二苯并吡喃酮化合物(图 22)。该反

应所使用的催化剂易于回收和重复使用,并且可以实现多重 C-H 键的官能团化。但是该反应需要使用氧气,条件比较苛刻。

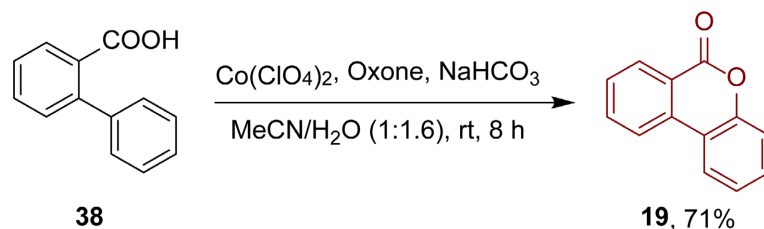


Figure 21. Synthesis of dibenzopyranone compounds via Co/PMS-catalyzed oxidative intramolecular lactonization

图 21. Co/PMS 体系氧化分子内酯化反应合成二苯并吡喃酮化合物

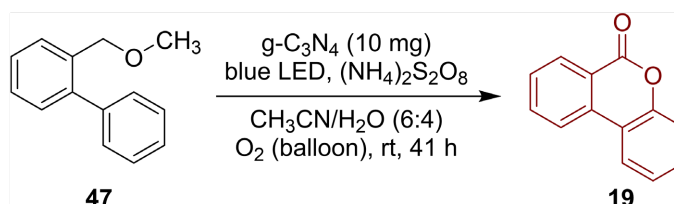


Figure 22. Synthesis of dibenzopyranone via heterogeneous visible-light-mediated redox

图 22. 非均相可见光介导的氧化还原反应合成二苯并吡喃酮

2023 年,于晓强教授课题组[40]利用 2,7-二硝基菲-9,10-二酮(DNPO)作为光催化剂,开发了一种简单高效构建二苯并吡喃酮骨架的方法。在可见光驱动的条件下,通过邻芳基苯甲酸的 C-H/COO-H 键的氧化脱氢内酯化反应,以良好至优异的收率得到了二苯并吡喃酮化合物(图 23)。与传统的氧化还原光催化剂相比, DNPO 价格低廉且易于大规模制备,因此在有机合成中具有重大的研究意义。

2024 年,韩政宇课题组[41]成功构建了一种电化学反应体系,能够从邻芳基苯甲醛或邻芳基苯甲酸高效合成二苯并吡喃酮化合物(图 24)。机理研究表明,该反应过程可能涉及氧气或水作为串联氧化过程

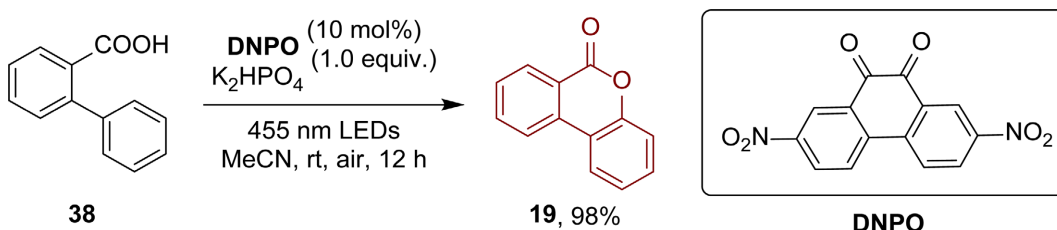


Figure 23. Synthesis of dibenzopyranone via visible-light-driven intramolecular oxidative-dehydrogenative lactonization of O-arylbenzoic acids

图 23. 可见光驱动邻芳基苯甲酸分子内氧化脱氢内酯化反应合成二苯并吡喃酮

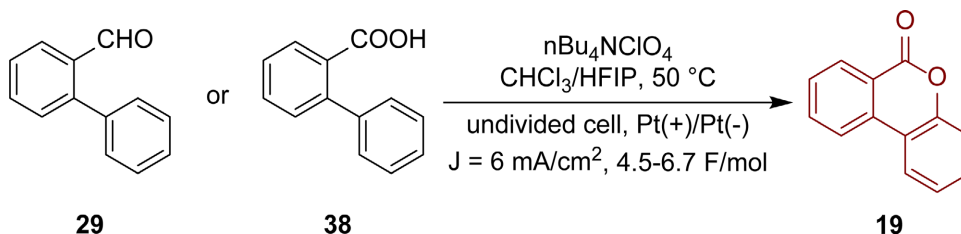


Figure 24. Electrochemical synthesis of dibenzopyranone derivatives

图 24. 电化学策略合成二苯并吡喃酮衍生物

中氧原子的来源。这一电化学途径避免了金属催化剂和氧化剂的使用,为高效合成二苯并吡喃酮化合物提供了一种强有力且环境友好的替代方案。

4. 结论与展望

二苯并吡喃酮及其衍生物作为一类兼具结构多样性与功能特异性的杂环化合物,其研究价值源于天然产物的广泛存在性和显著的生物活性。近年来,随着合成化学与天然产物研究的深度融合,该类化合物的合成策略已从传统环化、酰基化反应拓展至过渡金属催化、光化学及生物酶催化等新兴领域,显著提升了合成效率、选择性和环境兼容性。同时,取代基的精准修饰(如羟基化、烷基化及杂原子引入)进一步拓展了其药物活性(如抗肿瘤、抗菌)和材料功能(如荧光探针、有机半导体)的应用边界。

关于二苯并吡喃酮化合物的合成虽然研究取得了显著进展,但是,当前研究仍面临合成步骤繁琐、区域/立体选择性调控不足及绿色工艺普适性有限等挑战。未来,结合人工智能辅助的催化剂设计、生物合成途径优化及多学科交叉技术(如化学生物学、计算化学),有望实现二苯并吡喃酮类化合物的高效定向合成与功能创新,推动其在精准药物开发、智能材料及可持续化学中的突破性应用。这一领域的持续发展不仅将深化对天然产物化学进化的理解,更将为人类健康与绿色科技提供新的解决方案。

基金项目

甘肃省科技厅科技计划项目(No. 22YF7GA144)。

参考文献

- [1] Tanahashi, T., Kuroishi, M., Kuwahara, A., Nagakura, N. and Hamada, N. (1997) Four Phenolics from the Cultured Lichen Mycobiont of *Graphis Scripta* Var. *Pulverulenta*. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, **45**, 1183-1185. <https://doi.org/10.1248/cpb.45.1183>
- [2] Tanahashi, T., Takenaka, Y., Nagakura, N. and Hamada, N. (2003) 6*H*-Dibenzo[*b,d*]Pyran-6-One Derivatives from the Cultured Lichen Mycobionts of *Graphis* Spp. and Their Biosynthetic Origin. *Phytochemistry*, **62**, 71-75. [https://doi.org/10.1016/s0031-9422\(02\)00402-8](https://doi.org/10.1016/s0031-9422(02)00402-8)
- [3] Liang, D., Luo, H., Liu, Y., Hao, Z., Wang, Y., Zhang, C., *et al.* (2013) Lysilactones A-C, Three 6*H*-Dibenzo[*b,d*]Pyran-6-One Glycosides from *Lysimachia clethroides*, Total Synthesis of Lysilactone A. *Tetrahedron*, **69**, 2093-2097. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2013.01.029>
- [4] Lou, J., Fu, L., Peng, Y. and Zhou, L. (2013) Metabolites from *Alternaria* Fungi and Their Bioactivities. *Molecules*, **18**, 5891-5935. <https://doi.org/10.3390/molecules18055891>
- [5] Coghlan, M.J., Kym, P.R., Elmore, S.W., Wang, A.X., Luly, J.R., Wilcox, D., *et al.* (2001) Synthesis and Characterization of Non-Steroidal Ligands for the Glucocorticoid Receptor: Selective Quinoline Derivatives with Prednisolone-Equivalent Functional Activity. *Journal of Medicinal Chemistry*, **44**, 2879-2885. <https://doi.org/10.1021/jm010228c>
- [6] Murakami-Nakai, C., Maeda, N., Yonezawa, Y., Kuriyama, I., Kamisuki, S., Takahashi, S., *et al.* (2004) The Effects of Dehydroaltenusin, a Novel Mammalian DNA Polymerase A Inhibitor, on Cell Proliferation and Cell Cycle Progression. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-General Subjects*, **1674**, 193-199. <https://doi.org/10.1016/j.bbagen.2004.06.016>
- [7] Zhang, H., Huang, W., Song, Y., Chen, J. and Tan, R. (2005) Four 6*H*-Dibenzo[*b,d*]Pyran-6-One Derivatives Produced by the Endophyte *Cephalosporium acremonium* IFB-E007. *Helvetica Chimica Acta*, **88**, 2861-2864. <https://doi.org/10.1002/hlca.200590228>
- [8] Mao, Z., Sun, W., Fu, L., Luo, H., Lai, D. and Zhou, L. (2014) Natural Dibenzo- α -Pyrones and Their Bioactivities. *Molecules*, **19**, 5088-5108. <https://doi.org/10.3390/molecules19045088>
- [9] Seeram, N.P., Aronson, W.J., Zhang, Y., Henning, S.M., Moro, A., Lee, R., *et al.* (2007) Pomegranate Ellagitannin-Derived Metabolites Inhibit Prostate Cancer Growth and Localize to the Mouse Prostate Gland. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **55**, 7732-7737. <https://doi.org/10.1021/jf071303g>
- [10] Wu, S., Wen, Y., Li, X., Zhao, Y., Zhao, Z. and Hu, J. (2009) Chemical Constituents from the Fruits of *Sonneratia caseolaris* and *Sonneratia ovata* (Sonneratiaceae). *Biochemical Systematics and Ecology*, **37**, 1-5. <https://doi.org/10.1016/j.bse.2009.01.002>
- [11] Adams, L.S., Zhang, Y., Seeram, N.P., Heber, D. and Chen, S. (2010) Pomegranate Ellagitannin-Derived Compounds

- Exhibit Antiproliferative and Antiaromatase Activity in Breast Cancer Cells *in Vitro*. *Cancer Prevention Research*, **3**, 108-113. <https://doi.org/10.1158/1940-6207.capr-08-0225>
- [12] Bialonska, D., Kasimsetty, S.G., Khan, S.I. and Ferreira, D. (2009) Urolithins, Intestinal Microbial Metabolites of Pomegranate Ellagitannins, Exhibit Potent Antioxidant Activity in a Cell-Based Assay. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **57**, 10181-10186. <https://doi.org/10.1021/jf9025794>
- [13] González-Barrio, R., Truchado, P., Ito, H., Espín, J.C. and Tomás-Barberán, F.A. (2011) UV and MS Identification of Urolithins and Nasutins, the Bioavailable Metabolites of Ellagitannins and Ellagic Acid in Different Mammals. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **59**, 1152-1162. <https://doi.org/10.1021/jf103894m>
- [14] Babich, O.O., Skrypnik, L.N. and Pungin, A.V. (2021) *In Vitro* Study of the Antioxidant Activity of Extracts from Dried Biomass of Callus, Cell Suspension, and Root Cultures. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, **689**, Article 012029. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/689/1/012029>
- [15] Pozzo, L., Grande, T., Raffaelli, A., Longo, V., Weidner, S., Amarowicz, R., *et al.* (2023) Characterization of Antioxidant and Antimicrobial Activity and Phenolic Compound Profile of Extracts from Seeds of Different *Vitis* Species. *Molecules*, **28**, Article 4924. <https://doi.org/10.3390/molecules28134924>
- [16] Doyle, B. and Griffiths, L.A. (1980) The Metabolism of Ellagic Acid in the Rat. *Xenobiotica*, **10**, 247-256. <https://doi.org/10.3109/00498258009033752>
- [17] Cerdá, B., Periago, P., Espín, J.C. and Tomás-Barberán, F.A. (2005) Identification of Urolithin a as a Metabolite Produced by Human Colon Microflora from Ellagic Acid and Related Compounds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **53**, 5571-5576. <https://doi.org/10.1021/jf050384i>
- [18] Gu, W. (2009) Bioactive Metabolites from *Alternaria brassicicola* ML-P08, an Endophytic Fungus Residing in *Malus Halliana*. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, **25**, 1677-1683. <https://doi.org/10.1007/s11274-009-0062-y>
- [19] Mizushina, Y., Maeda, N., Kuriyama, I. and Yoshida, H. (2011) Dehydroaltenusin Is a Specific Inhibitor of Mammalian DNA Polymerase α . *Expert Opinion on Investigational Drugs*, **20**, 1523-1534. <https://doi.org/10.1517/13543784.2011.619977>
- [20] Ishimoto, H., Tai, A., Yoshimura, M., Amakura, Y., Yoshida, T., Hatano, T., *et al.* (2012) Antioxidative Properties of Functional Polyphenols and Their Metabolites Assessed by an ORAC Assay. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, **76**, 395-399. <https://doi.org/10.1271/bbb.110717>
- [21] Piwowarski, J., Granica, S. and Kiss, A. (2014) Influence of Gut Microbiota-Derived Ellagitannins' Metabolites Urolithins on Pro-Inflammatory Activities of Human Neutrophils. *Planta Medica*, **80**, 887-895. <https://doi.org/10.1055/s-0034-1368615>
- [22] Bobowska, A., Granica, S., Filipek, A., Melzig, M.F., Moeslinger, T., Zentek, J., *et al.* (2021) Comparative Studies of Urolithins and Their Phase II Metabolites on Macrophage and Neutrophil Functions. *European Journal of Nutrition*, **60**, 1957-1972. <https://doi.org/10.1007/s00394-020-02386-y>
- [23] Zhou, Q.J., Worm, K. and Dolle, R.E. (2004) 10-Hydroxy-10,9-Boroxarophenanthrenes: Versatile Synthetic Intermediates to 3,4-Benzocoumarins and Triaryls. *The Journal of Organic Chemistry*, **69**, 5147-5149. <https://doi.org/10.1021/jo049343w>
- [24] Vishnumurthy, K. and Makriyannis, A. (2010) Novel and Efficient One-Step Parallel Synthesis of Dibenzopyranones via Suzuki-Miyaura Cross Coupling. *Journal of Combinatorial Chemistry*, **12**, 664-669. <https://doi.org/10.1021/cc100068a>
- [25] Luo, J., Lu, Y., Liu, S., Liu, J. and Deng, G. (2011) Efficient One-Pot Synthesis of Dibenzopyranones via a Decarboxylative Cross-Coupling and Lactonization Sequence. *Advanced Synthesis & Catalysis*, **353**, 2604-2608. <https://doi.org/10.1002/adsc.201100338>
- [26] Xiao, Q., Zhang, Y. and Wang, J. (2012) Diazo Compounds and *N*-Tosylhydrazones: Novel Cross-Coupling Partners in Transition-Metal-Catalyzed Reactions. *Accounts of Chemical Research*, **46**, 236-247. <https://doi.org/10.1021/ar300101k>
- [27] Singha, R., Roy, S., Nandi, S., Ray, P. and Ray, J.K. (2013) Palladium-Catalyzed One-Pot Suzuki-Miyaura Cross Coupling Followed by Oxidative Lactonization: A Novel and Efficient Route for the One-Pot Synthesis of Benzo[c]Chromene-6-Ones. *Tetrahedron Letters*, **54**, 657-660. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2012.11.144>
- [28] Singha, R., Dhara, S., Ghosh, M. and Ray, J.K. (2015) Copper Catalyzed Room Temperature Lactonization of Aromatic C-H Bond: A Novel and Efficient Approach for the Synthesis of Dibenzopyranones. *RSC Advances*, **5**, 8801-8805. <https://doi.org/10.1039/c4ra13665a>
- [29] Zhang, Z., Gao, Y., Liu, Y., Li, J., Xie, H., Li, H., *et al.* (2015) Organocatalytic Aerobic Oxidation of Benzylic Sp^3 C-H Bonds of Ethers and Alkylarenes Promoted by a Recyclable TEMPO Catalyst. *Organic Letters*, **17**, 5492-5495. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.5b02877>
- [30] Suárez-Meneses, J.V., Oukhrib, A., Gouygou, M., Urrutigoity, M., Daran, J.-C., Cordero-Vargas, A., *et al.* (2016) [N,P]-

- pyrrole PdCl₂ Complexes Catalyzed the Formation of Dibenzo- α -Pyrone and Lactam Analogues. *Dalton Transactions*, **45**, 9621-9630. <https://doi.org/10.1039/c6dt01022a>
- [31] Zhang, J., Shi, D., Zhang, H., Xu, Z., Bao, H., Jin, H., *et al.* (2017) Synthesis of Dibenzopyranones and Pyrazolobenzopyranones through Copper(0)/Selectfluor System-Catalyzed Double CH Activation/Oxygen Insertion of 2-Arylbenzaldehydes and 5-Arylpyrazole-4-Carbaldehydes. *Tetrahedron*, **73**, 154-163. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2016.11.069>
- [32] Ortiz Villamizar, M.C., Zubkov, F.I., Puerto Galvis, C.E., Vargas Méndez, L.Y. and Kouznetsov, V.V. (2017) The Study of Metal-Free and Palladium-Catalysed Synthesis of Benzochromenes via Direct C-H Arylation Using Unactivated Aryl Benzyl Ethers Derived from Essential Oils as Raw Materials. *Organic Chemistry Frontiers*, **4**, 1736-1744. <https://doi.org/10.1039/c7qo00232g>
- [33] Fu, L., Li, S., Cai, Z., Ding, Y., Guo, X., Zhou, L., *et al.* (2018) Ligand-Enabled Site-Selectivity in a Versatile Rhodium(II)-Catalysed Aryl C-H Carboxylation with CO₂. *Nature Catalysis*, **1**, 469-478. <https://doi.org/10.1038/s41929-018-0080-y>
- [34] Luo, S., Li, L., Yang, Q. and Jia, Z. (2018) Organocatalytic Electrochemical C-H Lactonization of Aromatic Carboxylic Acids. *Synthesis*, **50**, 2924-2929. <https://doi.org/10.1055/s-0036-1591558>
- [35] Khosravi, K. and Naserifar, S. (2019) Urea-2,2-Dihydroperoxypropane as a Novel and High Oxygen Content Alternative to Dihydroperoxypropane in Several Oxidation Reactions. *ChemistrySelect*, **4**, 1576-1585. <https://doi.org/10.1002/slct.201803170>
- [36] Luo, Z., Gao, Z., Song, Z., Han, Y. and Ye, S. (2019) Visible Light Mediated Oxidative Lactonization of 2-Methyl-1,1'-Biaryls for the Synthesis of Benzocoumarins. *Organic & Biomolecular Chemistry*, **17**, 4212-4215. <https://doi.org/10.1039/c9ob00529c>
- [37] Shirase, S., Tamaki, S., Shinohara, K., Hirose, K., Tsurugi, H., Satoh, T., *et al.* (2020) Cerium(IV) Carboxylate Photocatalyst for Catalytic Radical Formation from Carboxylic Acids: Decarboxylative Oxygenation of Aliphatic Carboxylic Acids and Lactonization of Aromatic Carboxylic Acids. *Journal of the American Chemical Society*, **142**, 5668-5675. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b12918>
- [38] Chao, M., Wang, H., Zhang, H., Zhong, F., Luo, Z., Wu, F., *et al.* (2022) Cobalt (II)-Catalyzed Oxidation of 2-Aryl Benzoic Acids to Access Biaryl Lactones. *Applied Organometallic Chemistry*, **36**, e6809. <https://doi.org/10.1002/aoc.6809>
- [39] Natarajan, P., Pooja and Meena (2023) 2-Arylbenzyl Methyl Ethers as Precursors for the Tandem Synthesis of Benzo[c]Coumarins over Heterogeneous Visible-Light Photoredox Catalysis with Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄). *Asian Journal of Organic Chemistry*, **12**, e202200643. <https://doi.org/10.1002/ajoc.202200643>
- [40] Shi, G., Wang, Y., He, M., Yu, X. and Bao, M. (2023) 2,7-Dinitrophenanthrene-9,10-Dione as a Photosensitizer for the Dehydrogenative Lactonization of 2-Arylbenzoic Acids. *Organic Chemistry Frontiers*, **10**, 2429-2433. <https://doi.org/10.1039/d3qo00368j>
- [41] Fang, M., Shang, P., Huang, H., Sun, J. and Han, Z. (2024) Synthesis of Lactones via Electrochemical Sequential Oxidative Process. *European Journal of Organic Chemistry*, **27**, e202400557. <https://doi.org/10.1002/ejoc.202400557>