

# (12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织  
国际局

(43) 国际公布日  
2020 年 2 月 6 日 (06.02.2020)



(10) 国际公布号  
**WO 2020/024099 A1**

(51) 国际专利分类号:  
**C07D 311/94** (2006.01) **B01J 31/22** (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2018/097756

(22) 国际申请日: 2018 年 7 月 30 日 (30.07.2018)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 苏州大学张家港工业技术研究院(ZHANGJIAGANG INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGIES SOOCHOW UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国江苏省苏州市张家港市长泾路10号1, Jiangsu 215600 (CN)。苏州大学(SOOCHOW UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国江苏省苏州市相城区济学路8号1, Jiangsu 215137 (CN)。

(72) 发明人: 徐凡 (XU, Fan); 中国江苏省苏州市相城区济学路8号1, Jiangsu 215137 (CN)。丁晓友 (DING, Xiaoyou); 中国江苏省苏州市相城区济学路8号1, Jiangsu 215137 (CN)。李丹丹 (LI, Dandan); 中国江苏省苏州市相城区济学路8号1, Jiangsu 215137 (CN)。朱亚楠 (ZHU, Yanan); 中国江苏省苏州市相城区济学路8号1, Jiangsu 215137 (CN)。姚志刚 (YAO, Zhigang); 中国江苏省苏州市相城区济学路8号1, Jiangsu 215137 (CN)。

(74) 代理人: 苏州创元专利商标事务所有限公司 (SUZHOU CREATOR PATENT AND TRADEMARK AGENCY, LTD); 中国江苏省苏州市姑苏区干将西路93号5楼陶海峰, Jiangsu 215002 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(54) Title: CYCLOPENTADIENYL [C] CHROMIUM COMPOUND AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 环戊二烯并[c]色烯化合物及其制备方法

(57) Abstract: The present invention discloses a cyclopentadienyl [c] chromium compound and a preparation method therefor wherein a cationic rare earth compound  $[Ln(CH_3)_3CN]_3^{3+}[(AlCl_4)_3]^{3-} \cdot CH_3CN$  is used as a catalyst, and a 2-naphthol is used as an accelerator for a catalytic reaction of a chalcone compound so as to prepare a product; and Ln, contained in the catalyst, represents a positive trivalent rare earth metal ion and is selected from one of La, Nd, Sm, Gd and Yb. According to the method, the raw materials are easy to obtain, the reaction process is simple, the catalyst dosage is low, the catalyst is universally applicable to various substituted 2-hydroxy chalcones, the obtained cyclopentadienyl [c] chromium compound is unreported. The catalyst synthesis method is simple and easy to obtain, the target product shows a high yield and can reach 85%.

(57) 摘要: 本发明公开了一种环戊二烯并[c]色烯化合物及其制备方法, 以阳离子稀土化合物 $[Ln(CH_3)_3CN]_3^{3+}[(AlCl_4)_3]^{3-} \cdot CH_3CN$ 为催化剂, 2-萘硫酚为促进剂, 催化查尔酮化合物反应制备产物; 催化剂中Ln表示正三价的稀土金属离子, 选自La、Nd、Sm、Gd、Yb中的一种。此方法中, 原料易于获得, 反应过程简单, 催化剂的用量少; 催化剂对多种取代2-羟基查尔酮具有普适性, 所获得的环戊二烯并[c]色烯化合物均未见报道; 催化剂合成方法简单, 易于获得; 目标产物的收率较高, 最高可达85%。

WO 2020/024099 A1

## 环戊二烯并[c]色烯化合物及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于有机氧杂稠环化合物的制备技术领域，具体涉及一种环戊二烯并[c]色烯化合物及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 环戊二烯并[c]色烯是一类重要的氧杂稠环化合物。含环戊二烯并[c]色烯结构的化合物多具有良好的生物活性，同时环戊二烯并[c]色烯也是合成很多生物活性天然产物（如11-氧杂甾组化合物）的重要前体。因此，开发合成环戊二烯并[c]色烯骨架的有效方法具有重要的理论和实际意义。

[0003] 现有技术中，已报道的环戊二烯并[c]色烯骨架的合成路线较为有限，主要运用的路线包括：一，6-二甲氨基富烯与苯醌的杂[6+3]环加成反应（参见Hong, B.; Chen, Z.; Chen, W. *Org. Lett.* **2000**, 17, 2647.）；二，钯催化的b-卤代炔和2-炔基苯酚的反应（参见 Luo, Y.; Hong, L.; Wu, J. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 5298.）；三，2-（2-（乙炔基）苯氧基）-1-芳基乙酮的分子内[3+2]环加成反应（参见 Wang, Z.; Lei, Y.; Zhou, M.; Chen, G.; Song, R.; Xie, Y.; Li, J. *Org. Lett.* **2011**, 13, 14.）。

### 发明概述

### 技术问题

[0004] 这些合成路线的共同特点是所需底物都较为复杂，多涉及芳基单炔和二炔类化合物，且常需贵金属或计量碱的参与，收率多数偏低，因而有一定的局限性。尤为突出的是，在这些方法中只有个别可获得环戊二烯并[c]色烯化合物，绝大多数合成方法最终得到的是茚并[c]色烯化合物，因此关于合成前者的研究十分欠缺。鉴于含环戊二烯并[c]色烯骨架化合物具有的良好的生物活性，寻找一种原料来源简单、高活性、普适性好的催化的方法以有效合成环戊二烯并[c]色烯化合物是很有必要的。

### 问题的解决方案

# 技术解决方案

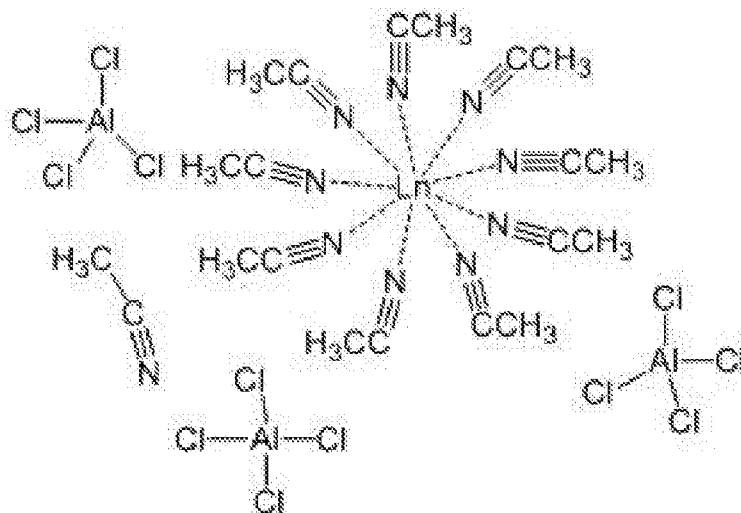
[0005] 本发明的目的是提供一种环戊二烯并[c]色烯化合物及其制备方法，通过阳离子稀土化合物催化的查尔酮化合物的反应，公开一种原料来源简单、高活性、普适性好的合成环戊二烯并[c]色烯化合物的方法。

[0006] 为达到上述发明目的，本发明采用的技术方案是：

[0007] 一种环戊二烯并[c]色烯化合物的制备方法，包括以下步骤：在无水无氧条件下，以查尔酮化合物为反应物，以阳离子稀土化合物为催化剂、2-萘硫酚为促进剂，反应得到环戊二烯并[c]色烯化合物；

[0008] 所述阳离子稀土化合物的化学结构式如下所示：

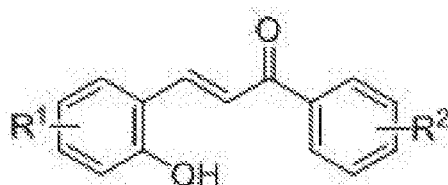
[]



[0009] 其中，Ln选自La、Nd、Sm、Gd、Yb中的一种；

[0010] 所述查尔酮化合物的化学结构通式如下：

[]



[0011] 其中，R<sup>1</sup>选自氢、3-氯、4-氯、4-甲氧基、5-氯、5-溴、5-甲基、5-甲氧基、6-氯中的一种；R<sup>2</sup>选自氢、3'-氯、3'-溴、3'-甲氧基、4'-氯、4'-溴、4'-苯基、4'-甲氧基中的一种。

[0012] 上述技术方案中，所述在无水无氧条件下优选为在惰性气氛中。

[0013] 上述技术方案中，反应在有机溶剂中进行，所述有机溶剂为氯苯、乙腈、二氯乙烷、甲苯中的一种，优选为氯苯，在同一条件下，氯苯中的反应收率远高于其他溶剂。

[0014] 上述技术方案中，所述催化剂阳离子稀土化合物的通式为： $[\text{Ln}(\text{CH}_3\text{CN})_9]^{3+}[(\text{AlCl}_4)_3]^{3-} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ；其中，Ln表示正三价的稀土金属离子，选自镧、铈、钕、钐或铕中的一种，优选为铕，在同样条件下，相对于其他四种金属，其催化的反应对于环戊二烯并[c]色烯的生成产率较高。

[0015] 上述技术方案中，所述催化剂的用量为查尔酮化合物摩尔数的1~8%，优选3~7%，优选为3%。反应可高效进行，反应成本较低。

[0016] 上述技术方案中，2-萘硫酚的用量为查尔酮化合物摩尔数的0.6~1.3倍，优选为1.1~1.2倍，最优选1.2倍；2-萘硫酚用量过少会使反应无法高效进行，但是用量过大则会造成浪费并使反应体系的后处理变得复杂。

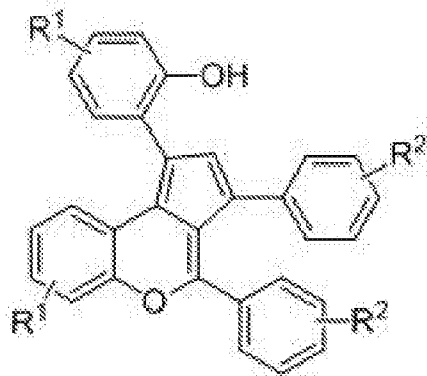
[0017] 上述技术方案中，所述反应的温度为80~140℃，优选为有机溶剂的回流温度，最优选为氯苯的回流温度；所述反应时间为24~72小时，优选36小时。

[0018] 本发明还公开了根据上述制备方法制备的环戊二烯并[c]色烯化合物。

[0019] 本发明还公开了阳离子稀土化合物与2-萘硫酚在制备环戊二烯并[c]色烯化合物中的应用，即阳离子稀土化合物为催化剂、以查尔酮化合物为反应物，以2-萘硫酚为促进剂，在制备环戊二烯并[c]色烯化合物中的应用。

[0020] 本发明中，产物环戊二烯并[c]色烯化合物的化学结构通式如下：

[]



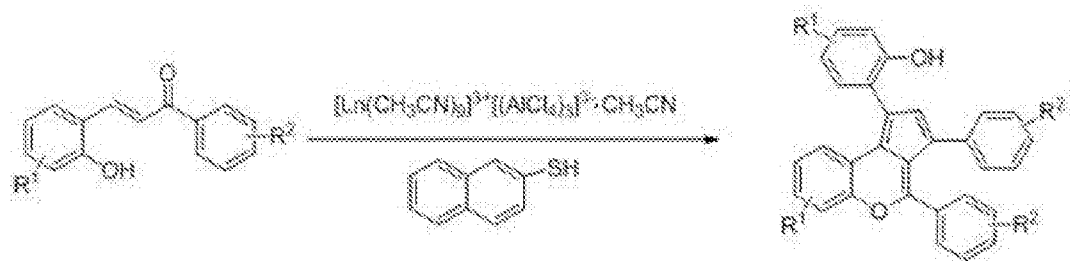
[0021] 上述技术方案中，反应过程包括在无水无氧、氩气保护条件下，先将查尔酮化合物，阳离子稀土化合物 $[\text{Ln}(\text{CH}_3\text{CN})_9]^{3+}[(\text{AlCl}_4)_3]^{3-} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ 和少量溶剂混和

搅拌几分钟，然后加入2-萘硫酚和少量溶剂，混匀，在80~140℃下搅拌24~72小时，终止反应，进行萃取，用干燥剂干燥萃取液，过滤，减压除去溶剂，最后经硅胶快速柱层析得到环戊二烯并[c]色烯化合物。

[0022] 上述技术方案中，终止反应、萃取、减压除去溶剂，最后经硅胶快速柱层析得到环戊二烯并[c]色烯等操作本身都属于现有技术，其中所使用的萃取剂、干燥剂、洗脱剂也是现有技术，本领域技术人员可以根据最终产物的性质选择合适的试剂。优选的技术方案中终止反应采用水，萃取剂为乙酸乙酯，干燥剂为无水硫酸钠，洗脱剂为乙酸乙酯/石油醚体系（体积比为1:20~1:15）。

[0023] 上述技术方案可表示如下：

[]



发明的有益效果

有益效果

[0024] 由于上述技术方案的运用，本发明与现有技术相比具有下列优点：

[0025] 1. 本发明首次使用阳离子稀土化合物 $[\text{Ln}(\text{CH}_3\text{CN})_9]^{3+}[(\text{AlCl}_4)_3]^{3-} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ 作为催化剂催化查尔酮化合物的反应制备环戊二烯并[c]色烯化合物，原料易于获得，反应过程简单，目标产物的收率较高，最高可达85%；

[0026] 2. 本发明公开的方法使用的催化剂量少，反应的后处理简单，有利于产物的纯化；

[0027] 3. 本发明公开的催化剂对多种取代查尔酮化合物具有普适性，所获得的环戊二烯并[c]色烯化合物均未见报道；

[0028] 4. 本发明使用的催化剂合成方法简单，易于获得；

[0029] 5. 本发明公开的方法不使用贵金属催化剂，不使用计量强碱，反应成本低，有利于保护环境。

发明实施例

# 本发明的实施方式

[0030] 下面结合实施例对本发明作进一步描述:

[0031] 实施例一: 催化剂  $[\text{Yb}(\text{CH}_3\text{CN})_9]^{3+}[(\text{AlCl}_4)_3]^{3-} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  的合成

[0032] 在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中, 氩气保护下按摩尔比为1:3称取0.70克 (2.5 mmol)  $\text{YbCl}_3$  和1.00克 (7.5 mmol) 无水  $\text{AlCl}_3$ , 加入25 mL 乙腈溶解, 在室温下搅拌24小时后, 离心, 取上层清液, 浓缩后于0°C 的冰箱中静置, 得到的晶体即为  $[\text{Yb}(\text{CH}_3\text{CN})_9]^{3+}[(\text{AlCl}_4)_3]^{3-} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ , 收率为46%。

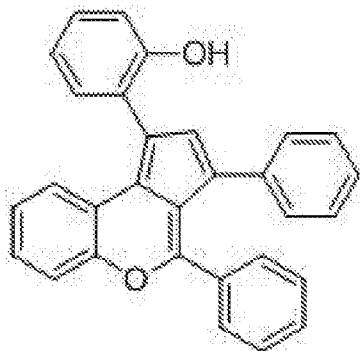
[0033] 其它  $[\text{Ln}(\text{CH}_3\text{CN})_9]^{3+}[(\text{AlCl}_4)_3]^{3-} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  催化剂可参考实施例一的方法, 替换稀土氯化物制备。

[0034] 实施例二:  $[\text{Yb}(\text{CH}_3\text{CN})_9]^{3+}[(\text{AlCl}_4)_3]^{3-} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  催化2-羟基查尔酮反应制备环戊二烯并[c]色烯化合物

[0035] 在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中, 在氩气保护下在反应瓶中称入  $[\text{Yb}(\text{CH}_3\text{CN})_9]^{3+}[(\text{AlCl}_4)_3]^{3-} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  (0.0163 g, 0.015 mmol, 3 mol%), 加入2-羟基查尔酮 (0.1121 g, 0.5 mmol) 和氯苯 (1 mL), 搅拌2分钟, 加入2-萘硫酚 (0.0961 g, 0.6 mmol) 和氯苯 (1 mL), 混匀后搅拌回流24小时, 加水终止反应, 乙酸乙酯 (10 mL  $\times$  3) 萃取三次, 萃取液用无水硫酸钠干燥, 过滤, 减压除去溶剂, 最后经硅胶柱快速柱层析 (洗脱剂:  $V_{\text{乙酸乙酯}}: V_{\text{石油醚}} = 1:20 \sim 1:15$ ) 得到红棕色固体, 将该固体置于油泵下继续抽真空一天左右, 产率为46%。

[0036] 所制得产物的理论分子式以及主要核磁测试数据如下, 通过分析可知, 实际合成产物与理论分析一致。

[]



[0037]  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.70 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 7.60 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1H),

7.47–7.44 (m, 3H), 7.37–7.28 (m, 3H), 7.24–7.20 (m, 1H), 7.16–7.13 (m, 2H),  
7.11–7.04 (m, 3H), 7.02–6.96 (m, 5H), 5.42 (s, 1H)。

[0038] 实施例三：[Yb(CH<sub>3</sub>CN)<sub>9</sub>]<sup>3+</sup>[(AlCl<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>•CH<sub>3</sub>CN催化2-羟基查尔酮反应制备环戊二烯并[c]色烯化合物

[0039] 在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中，在氩气保护下在反应瓶中称入[Yb(CH<sub>3</sub>CN)<sub>9</sub>]<sup>3+</sup>[(AlCl<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>•CH<sub>3</sub>CN (0.0381 g, 0.035 mmol, 7 mol%)，加入2-羟基查尔酮 (0.1121 g, 0.5 mmol) 和氯苯 (1 mL)，搅拌2分钟，继续加入2-萘硫酚 (0.0961 g, 0.6 mmol) 和氯苯 (1 mL)，混匀后搅拌回流24小时，加水终止反应，乙酸乙酯 (10 mL ×3) 萃取三次，萃取液用无水硫酸钠干燥，过滤，减压除去溶剂，最后经硅胶柱快速柱层析 (洗脱剂: V<sub>乙酸乙酯</sub>: V<sub>石油醚</sub> = 1:20~1:15) 得到红棕色固体，将该固体置于油泵下继续抽真空一天左右，产率为87%。

[0040] 实施例四：[Yb(CH<sub>3</sub>CN)<sub>9</sub>]<sup>3+</sup>[(AlCl<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>•CH<sub>3</sub>CN催化2-羟基查尔酮反应制备环戊二烯并[c]色烯化合物

[0041] 在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中，在氩气保护下在反应瓶中称入[Yb(CH<sub>3</sub>CN)<sub>9</sub>]<sup>3+</sup>[(AlCl<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>•CH<sub>3</sub>CN (0.0163 g, 0.015 mmol, 3 mol%)，加入2-羟基查尔酮 (0.1121 g, 0.5 mmol) 和氯苯 (1 mL)，搅拌2分钟，继续加入2-萘硫酚 (0.0961 g, 0.6 mmol) 和氯苯 (1 mL)，混匀后搅拌回流36小时，加水终止反应，乙酸乙酯 (10 mL ×3) 萃取三次，萃取液用无水硫酸钠干燥，过滤，减压除去溶剂，最后经硅胶柱快速柱层析 (洗脱剂: V<sub>乙酸乙酯</sub>: V<sub>石油醚</sub> = 1:20~1:15) 得到红棕色固体，将该固体置于油泵下继续抽真空一天左右，产率为85%；催化剂替换为“3%YbCl<sub>3</sub>+9% AlCl<sub>3</sub>”，收率为59%，替换为3%YbCl<sub>3</sub>，收率为30%，替换为3%FeCl<sub>3</sub>，收率为27%；促进剂替换为1-巯基癸烷，收率为24%。

[0042] 实施例五：[Yb(CH<sub>3</sub>CN)<sub>9</sub>]<sup>3+</sup>[(AlCl<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>•CH<sub>3</sub>CN催化2-羟基查尔酮反应制备环戊二烯并[c]色烯化合物

[0043] 在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中，在氩气保护下在反应瓶中称入[Yb(CH<sub>3</sub>CN)<sub>9</sub>]<sup>3+</sup>[(AlCl<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>•CH<sub>3</sub>CN (0.0163 g, 0.015 mmol, 3 mol%)，加入2-羟基查

尔酮 (0.1121 g, 0.5 mmol) 和氯苯 (1 mL), 搅拌2分钟, 继续加入2-萘硫酚 (0.0961 g, 0.6 mmol) 和氯苯 (1 mL), 混匀后搅拌回流60小时, 加水终止反应, 乙酸乙酯 (10 mL ×3) 萃取三次, 萃取液用无水硫酸钠干燥, 过滤, 减压除去溶剂, 最后经硅胶柱快速柱层析 (洗脱剂: V<sub>乙酸乙酯</sub>: V<sub>石油醚</sub> = 1:20~1:15) 得到红棕色固体, 将该固体置于油泵下继续抽真空一天左右, 产率为81%。

[0044] 实施例六:  $[\text{Yb}(\text{CH}_3\text{CN})_9]^{3+}[(\text{AlCl}_4)_3]^{3-} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  催化2-羟基查尔酮反应制备环戊二烯并[c]色烯化合物

[0045] 在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中, 在氩气保护下在反应瓶中称入  $[\text{Yb}(\text{CH}_3\text{CN})_9]^{3+}[(\text{AlCl}_4)_3]^{3-} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  (0.0163 g, 0.015 mmol, 3 mol%), 加入2-羟基查尔酮 (0.1121 g, 0.5 mmol) 和氯苯 (1 mL), 搅拌2分钟, 继续加入2-萘硫酚 (0.0961 g, 0.6 mmol) 和氯苯 (1 mL), 混匀后搅拌回流72小时, 加水终止反应, 乙酸乙酯 (10 mL ×3) 萃取三次, 萃取液用无水硫酸钠干燥, 过滤, 减压除去溶剂, 最后经硅胶柱快速柱层析 (洗脱剂: V<sub>乙酸乙酯</sub>: V<sub>石油醚</sub> = 1:20~1:15) 得到红棕色固体, 将该固体置于油泵下继续抽真空一天左右, 产率为76%。

[0046] 实施例七:  $[\text{Yb}(\text{CH}_3\text{CN})_9]^{3+}[(\text{AlCl}_4)_3]^{3-} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  催化2-羟基查尔酮反应制备环戊二烯并[c]色烯化合物

[0047] 在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中, 在氩气保护下在反应瓶中称入  $[\text{Yb}(\text{CH}_3\text{CN})_9]^{3+}[(\text{AlCl}_4)_3]^{3-} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  (0.0163 g, 0.015 mmol, 3 mol%), 加入2-羟基查尔酮 (0.1121 g, 0.5 mmol) 和乙腈 (1 mL), 搅拌2分钟, 继续加入2-萘硫酚 (0.0961 g, 0.6 mmol) 和乙腈 (1 mL), 混匀后搅拌回流36小时, 加水终止反应, 乙酸乙酯 (10 mL ×3) 萃取三次, 萃取液用无水硫酸钠干燥, 过滤, 减压除去溶剂, 最后经硅胶柱快速柱层析 (洗脱剂: V<sub>乙酸乙酯</sub>: V<sub>石油醚</sub> = 1:20~1:15) 得到红棕色固体, 将该固体置于油泵下继续抽真空一天左右, 产率为47%。

[0048] 实施例八:  $[\text{Yb}(\text{CH}_3\text{CN})_9]^{3+}[(\text{AlCl}_4)_3]^{3-} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  催化2-羟基查尔酮反应制备环戊二烯并[c]色烯化合物

- [0049] 在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中，在氩气保护下在反应瓶中称入 $[\text{Yb}(\text{CH}_3\text{CN})_9]^{3+}[(\text{AlCl}_4)_3]^{3-} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  (0.0163 g, 0.015 mmol, 3 mol%)，加入2-羟基查尔酮 (0.1121 g, 0.5 mmol) 和二氯乙烷 (1 mL)，搅拌2分钟，继续加入2-萘硫酚 (0.0961 g, 0.6 mmol) 和二氯乙烷 (1 mL)，混匀后搅拌回流36小时，加水终止反应，乙酸乙酯 (10 mL  $\times$  3) 萃取三次，萃取液用无水硫酸钠干燥，过滤，减压除去溶剂，最后经硅胶柱快速柱层析 (洗脱剂:  $V_{\text{乙酸乙酯}} : V_{\text{石油醚}} = 1:20 \sim 1:15$ ) 得到红棕色固体，将该固体置于油泵下继续抽真空一天左右，产率为46%。
- [0050] 实施例九:  $[\text{Yb}(\text{CH}_3\text{CN})_9]^{3+}[(\text{AlCl}_4)_3]^{3-} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  催化2-羟基查尔酮反应制备环戊二烯并[c]色烯化合物
- [0051] 在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中，在氩气保护下在反应瓶中称入 $[\text{Yb}(\text{CH}_3\text{CN})_9]^{3+}[(\text{AlCl}_4)_3]^{3-} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  (0.0163 g, 0.015 mmol, 3 mol%)，加入2-羟基查尔酮 (0.1121 g, 0.5 mmol) 和甲苯 (1 mL)，搅拌2分钟，继续加入2-萘硫酚 (0.0961 g, 0.6 mmol) 和甲苯 (1 mL)，混匀后搅拌回流36小时，加水终止反应，乙酸乙酯 (10 mL  $\times$  3) 萃取三次，萃取液用无水硫酸钠干燥，过滤，减压除去溶剂，最后经硅胶柱快速柱层析 (洗脱剂:  $V_{\text{乙酸乙酯}} : V_{\text{石油醚}} = 1:20 \sim 1:15$ ) 得到红棕色固体，将该固体置于油泵下继续抽真空一天左右，产率为43%。
- [0052] 实施例十:  $[\text{Yb}(\text{CH}_3\text{CN})_9]^{3+}[(\text{AlCl}_4)_3]^{3-} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  催化2-羟基查尔酮反应制备环戊二烯并[c]色烯化合物
- [0053] 在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中，在氩气保护下在反应瓶中称入 $[\text{Yb}(\text{CH}_3\text{CN})_9]^{3+}[(\text{AlCl}_4)_3]^{3-} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  (0.0163 g, 0.015 mmol, 3 mol%)，加入2-羟基查尔酮 (0.1121 g, 0.5 mmol) 和氯苯 (1 mL)，搅拌2分钟，继续加入2-萘硫酚 (0.0961 g, 0.6 mmol) 和氯苯 (1 mL)，混匀后在100 °C下搅拌36小时，加水终止反应，乙酸乙酯 (10 mL  $\times$  3) 萃取三次，萃取液用无水硫酸钠干燥，过滤，减压除去溶剂，最后经硅胶柱快速柱层析 (洗脱剂:  $V_{\text{乙酸乙酯}} : V_{\text{石油醚}} = 1:20 \sim 1:15$ ) 得到红棕色固体，将该固体置于油泵下继续抽真空一天左右，产率为64%。
- [0054] 实施例十一:  $[\text{Yb}(\text{CH}_3\text{CN})_9]^{3+}[(\text{AlCl}_4)_3]^{3-} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  催化2-羟基查尔酮反应制备

环戊二烯并[c]色烯化合物

[0055] 在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中，在氩气保护下在反应瓶中称入 $[\text{Yb}(\text{CH}_3\text{CN})_9]^{3+}[(\text{AlCl}_4)_3]^{3-} \bullet \text{CH}_3\text{CN}$  (0.0163 g, 0.015 mmol, 3 mol%)，加入2-羟基查尔酮 (0.1121 g, 0.5 mmol) 和氯苯 (1 mL)，搅拌2分钟，继续加入2-萘硫酚 (0.0961 g, 0.6 mmol) 和氯苯 (1 mL)，混匀后在120 °C下搅拌36小时，加水终止反应，乙酸乙酯 (10 mL  $\times$  3) 萃取三次，萃取液用无水硫酸钠干燥，过滤，减压除去溶剂，最后经硅胶柱快速柱层析 (洗脱剂:  $V_{\text{乙酸乙酯}} : V_{\text{石油醚}} = 1:20 \sim 1:15$ ) 得到红棕色固体，将该固体置于油泵下继续抽真空一天左右，产率为80%。

[0056] 实施例十二:  $[\text{Yb}(\text{CH}_3\text{CN})_9]^{3+}[(\text{AlCl}_4)_3]^{3-} \bullet \text{CH}_3\text{CN}$  催化2-羟基查尔酮反应制备环戊二烯并[c]色烯化合物

[0057] 在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中，在氩气保护下在反应瓶中称入 $[\text{Yb}(\text{CH}_3\text{CN})_9]^{3+}[(\text{AlCl}_4)_3]^{3-} \bullet \text{CH}_3\text{CN}$  (0.0163 g, 0.015 mmol, 3 mol%)，加入2-羟基查尔酮 (0.1121 g, 0.5 mmol) 和氯苯 (1 mL)，搅拌2分钟，继续加入2-萘硫酚 (0.0481 g, 0.3 mmol) 和氯苯 (1 mL)，混匀后搅拌回流36小时，加水终止反应，乙酸乙酯 (10 mL  $\times$  3) 萃取三次，萃取液用无水硫酸钠干燥，过滤，减压除去溶剂，最后经硅胶柱快速柱层析 (洗脱剂:  $V_{\text{乙酸乙酯}} : V_{\text{石油醚}} = 1:20 \sim 1:15$ ) 得到红棕色固体，将该固体置于油泵下继续抽真空一天左右，产率为61%。

[0058] 实施例十三:  $[\text{Yb}(\text{CH}_3\text{CN})_9]^{3+}[(\text{AlCl}_4)_3]^{3-} \bullet \text{CH}_3\text{CN}$  催化2-羟基查尔酮反应制备环戊二烯并[c]色烯化合物

[0059] 在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中，在氩气保护下在反应瓶中称入 $[\text{Yb}(\text{CH}_3\text{CN})_9]^{3+}[(\text{AlCl}_4)_3]^{3-} \bullet \text{CH}_3\text{CN}$  (0.0163 g, 0.015 mmol, 3 mol%)，加入2-羟基查尔酮 (0.1121 g, 0.5 mmol) 和氯苯 (1 mL)，搅拌2分钟，继续加入2-萘硫酚 (0.0801 g, 0.5 mmol) 和氯苯 (1 mL)，混匀后搅拌回流36小时，加水终止反应，乙酸乙酯 (10 mL  $\times$  3) 萃取三次，萃取液用无水硫酸钠干燥，过滤，减压除去溶剂，最后经硅胶柱快速柱层析 (洗脱剂:  $V_{\text{乙酸乙酯}} : V_{\text{石油醚}} = 1:20 \sim 1:15$ ) 得到红棕色固体，将该固体置于油泵下继续

抽真空一天左右，产率为63%。

[0060] 实施例十四：[Yb(CH<sub>3</sub>CN)<sub>9</sub>]<sup>3+</sup>[(AlCl<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>•CH<sub>3</sub>CN催化2-羟基查尔酮反应制备环戊二烯并[c]色烯化合物

[0061] 在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中，在氩气保护下在反应瓶中称入[Yb(CH<sub>3</sub>CN)<sub>9</sub>]<sup>3+</sup>[(AlCl<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>•CH<sub>3</sub>CN (0.0163 g, 0.015 mmol, 1 mol%)，加入2-羟基查尔酮 (0.1121 g, 0.5 mmol) 和氯苯 (1 mL)，搅拌2分钟，继续加入2-萘硫酚 (0.0801 g, 0.5 mmol) 和氯苯 (1 mL)，混匀后搅拌回流36小时，加水终止反应，乙酸乙酯 (10 mL ×3) 萃取三次，萃取液用无水硫酸钠干燥，过滤，减压除去溶剂，最后经硅胶柱快速柱层析 (洗脱剂: V<sub>乙酸乙酯</sub>: V<sub>石油醚</sub> = 1:20~1:15) 得到红棕色固体，将该固体置于油泵下继续抽真空一天左右，产率为50%。

[0062] 实施例十五：[La(CH<sub>3</sub>CN)<sub>9</sub>]<sup>3+</sup>[(AlCl<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>•CH<sub>3</sub>CN催化2-羟基查尔酮反应制备环戊二烯并[c]色烯化合物

[0063] 在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中，在氩气保护下在反应瓶中称入[La(CH<sub>3</sub>CN)<sub>9</sub>]<sup>3+</sup>[(AlCl<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>•CH<sub>3</sub>CN (0.0158 g, 0.015 mmol, 3 mol%)，加入2-羟基查尔酮 (0.1121 g, 0.5 mmol) 和氯苯 (1 mL)，搅拌2分钟，继续加入2-萘硫酚 (0.0961 g, 0.6 mmol) 和氯苯 (1 mL)，混匀后搅拌回流36小时，加水终止反应，乙酸乙酯 (10 mL ×3) 萃取三次，萃取液用无水硫酸钠干燥，过滤，减压除去溶剂，最后经硅胶柱快速柱层析 (洗脱剂: V<sub>乙酸乙酯</sub>: V<sub>石油醚</sub> = 1:20~1:15) 得到红棕色固体，将该固体置于油泵下继续抽真空一天左右，产率为66%。

[0064] 实施例十六：[Nd(CH<sub>3</sub>CN)<sub>9</sub>]<sup>3+</sup>[(AlCl<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>•CH<sub>3</sub>CN催化2-羟基查尔酮反应制备环戊二烯并[c]色烯化合物

[0065] 在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中，在氩气保护下在反应瓶中称入[Nd(CH<sub>3</sub>CN)<sub>9</sub>]<sup>3+</sup>[(AlCl<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>•CH<sub>3</sub>CN (0.0159 g, 0.015 mmol, 3 mol%)，加入2-羟基查尔酮 (0.1121 g, 0.5 mmol) 和氯苯 (1 mL)，搅拌2分钟，继续加入2-萘硫酚 (0.0961 g, 0.6 mmol) 和氯苯 (1 mL)，混匀后搅拌回流36小时，加水终止反应，乙酸乙酯 (10 mL ×3) 萃取三次，萃

取液用无水硫酸钠干燥，过滤，减压除去溶剂，最后经硅胶柱快速柱层析（洗脱剂： $V_{\text{乙酸乙酯}}:V_{\text{石油醚}}=1:20\sim1:15$ ）得到红棕色固体，将该固体置于油泵下继续抽真空一天左右，产率为58%。

[0066] 实施例十七： $[\text{Sm}(\text{CH}_3\text{CN})_9]^{3+}[(\text{AlCl}_4)_3]^{3-}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ 催化2-羟基查尔酮反应制备环戊二烯并[c]色烯化合物

[0067] 在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中，在氩气保护下在反应瓶中称入 $[\text{Sm}(\text{CH}_3\text{CN})_9]^{3+}[(\text{AlCl}_4)_3]^{3-}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ （0.0160 g，0.015 mmol，3 mol%），加入2-羟基查尔酮（0.1121 g，0.5 mmol）和氯苯（1 mL），搅拌2分钟，继续加入2-萘硫酚（0.0961 g，0.6 mmol）和氯苯（1 mL），混匀后搅拌回流36小时，加水终止反应，乙酸乙酯（10 mL×3）萃取三次，萃取液用无水硫酸钠干燥，过滤，减压除去溶剂，最后经硅胶柱快速柱层析（洗脱剂： $V_{\text{乙酸乙酯}}:V_{\text{石油醚}}=1:20\sim1:15$ ）得到红棕色固体，将该固体置于油泵下继续抽真空一天左右，产率为61%。

[0068] 实施例十八： $[\text{Gd}(\text{CH}_3\text{CN})_9]^{3+}[(\text{AlCl}_4)_3]^{3-}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ 催化2-羟基查尔酮反应制备环戊二烯并[c]色烯化合物

[0069] 在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中，在氩气保护下在反应瓶中称入 $[\text{Gd}(\text{CH}_3\text{CN})_9]^{3+}[(\text{AlCl}_4)_3]^{3-}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ （0.0161 g，0.015 mmol，3 mol%），加入2-羟基查尔酮（0.1121 g，0.5 mmol）和氯苯（1 mL），搅拌2分钟，继续加入2-萘硫酚（0.0961 g，0.6 mmol）和氯苯（1 mL），混匀后搅拌回流36小时，加水终止反应，乙酸乙酯（10 mL×3）萃取三次，萃取液用无水硫酸钠干燥，过滤，减压除去溶剂，最后经硅胶柱快速柱层析（洗脱剂： $V_{\text{乙酸乙酯}}:V_{\text{石油醚}}=1:20\sim1:15$ ）得到红棕色固体，将该固体置于油泵下继续抽真空一天左右，产率为64%。

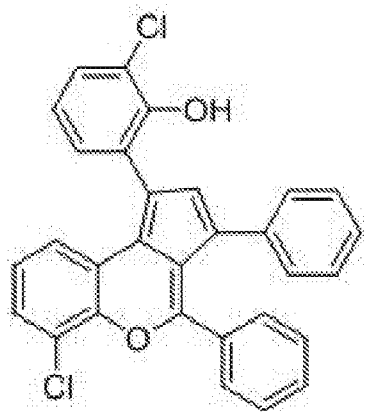
[0070] 实施例十九： $[\text{Yb}(\text{CH}_3\text{CN})_9]^{3+}[(\text{AlCl}_4)_3]^{3-}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ 催化3-（3-氯-2-羟基苯基）-1-苯基-2-丙烯-1-酮反应制备环戊二烯并[c]色烯化合物

[0071] 在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中，在氩气保护下在反应瓶中称入 $[\text{Yb}(\text{CH}_3\text{CN})_9]^{3+}[(\text{AlCl}_4)_3]^{3-}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ （0.0273 g，0.025 mmol，5

mol%)，加入3-(3-氯-2-羟基苯基)-1-苯基-2-丙烯-1-酮(0.1293 g, 0.5 mmol)和氯苯(1 mL)，搅拌2分钟，继续加入2-萘硫酚(0.0961 g, 0.6 mmol)和氯苯(1 mL)，混匀后搅拌回流36小时，加水终止反应，乙酸乙酯(10 mL×3)萃取三次，萃取液用无水硫酸钠干燥，过滤，减压除去溶剂，最后经硅胶柱快速柱层析(洗脱剂: V 乙酸乙酯: V 石油醚 = 1:20~1:15)得到红棕色固体，将该固体置于油泵下继续抽真空一天左右，产率为62%。

[0072] 所制得产物的理论分子式以及主要核磁测试数据如下，通过分析可知，实际合成产物与理论分析一致。

[]



[0073]  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.57 (dd,  $J = 8.0, 1.2$  Hz, 1H), 7.54–7.52 (m, 2H), 7.42–7.36 (m, 3H), 7.33–7.29 (m, 1H), 7.17–7.10 (m, 4H), 7.03–7.01 (m, 5H), 6.99–6.97 (m, 1H), 5.77 (s, 1H)。

[0074] 实施例二十:  $[\text{Yb}(\text{CH}_3\text{CN})_9]^{3+}[(\text{AlCl}_4)_3]^{3-} \cdot \text{CH}_3$

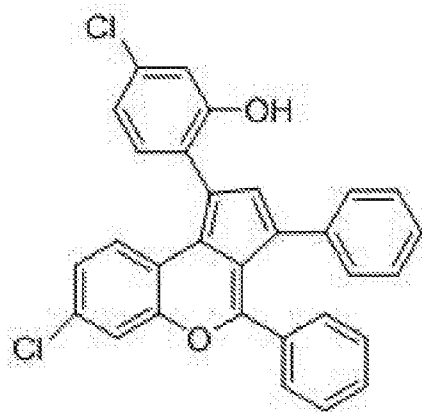
CN催化3-(4-氯-2-羟基苯基)-1-苯基-2-丙烯-1-酮反应制备环戊二烯并[c]色烯化合物

[0075] 在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中，在氩气保护下在反应瓶中称入 $[\text{Yb}(\text{CH}_3\text{CN})_9]^{3+}[(\text{AlCl}_4)_3]^{3-} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  (0.0273 g, 0.025 mmol, 3 mol%)，加入3-(4-氯-2-羟基苯基)-1-苯基-2-丙烯-1-酮(0.1293 g, 0.5 mmol)和乙腈(1 mL)，搅拌2分钟，继续加入2-萘硫酚(0.0961 g, 0.6 mmol)和氯苯(1 mL)，混匀后搅拌回流36小时，加水终止反应，乙酸乙酯(10 mL×3)萃取三次，萃取液用无水硫酸钠干燥，过滤，减压除去溶剂，最后经硅胶柱快速柱层析(洗脱剂: V 乙酸乙酯: V 石油醚 = 1:20~1:15)得到红棕色固体，将该固体置

于油泵下继续抽真空一天左右，产率为73%。

[0076] 所制得产物的理论分子式以及主要核磁测试数据如下，通过分析可知，实际合成产物与理论分析一致。

[]



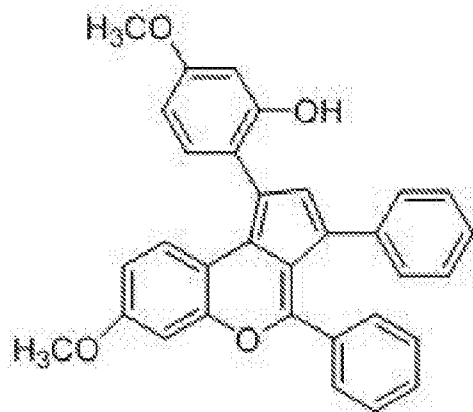
[0077]  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.62 (d,  $J = 2.0$  Hz, 1H), 7.57 (d,  $J = 8.8$  Hz, 1H), 7.44–7.42 (m, 2H), 7.35–7.30 (m, 2H), 7.21 (dd,  $J = 8.8, 2.0$  Hz, 1H), 7.17–7.13 (m, 2H), 7.11 (d,  $J = 2.0$  Hz, 1H), 7.05–6.96 (m, 7H), 5.44 (s, 1H)。

[0078] 实施例二十一：  $[\text{Yb}(\text{CH}_3\text{CN})_9]^{3+}[\text{AlCl}_4]_3 \cdot 3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  催化 3-(2-羟基-4-甲氧基苯基)-1-苯基-2-丙烯-1-酮反应制备环戊二烯并[c]色烯化合物

[0079] 在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中，在氩气保护下在反应瓶中称入  $[\text{Yb}(\text{CH}_3\text{CN})_9]^{3+}[\text{AlCl}_4]_3 \cdot 3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  (0.0381 g, 0.035 mmol, 3 mol%)，加入 3-(2-羟基-4-甲氧基苯基)-1-苯基-2-丙烯-1-酮 (0.1272 g, 0.5 mmol) 和氯苯 (1 mL)，搅拌几分钟，继续加入 2-萘硫酚 (0.0961 g, 0.6 mmol) 和甲苯 (1 mL)，混匀后搅拌回流 36 小时，加水终止反应，乙酸乙酯 (10 mL  $\times$  3) 萃取三次，萃取液用无水硫酸钠干燥，过滤，减压除去溶剂，最后经硅胶柱快速柱层析 (洗脱剂:  $V_{\text{乙酸乙酯}} : V_{\text{石油醚}} = 1:20 \sim 1:15$ ) 得到红棕色固体，将该固体置于油泵下继续抽真空一天左右，产率为 69%。

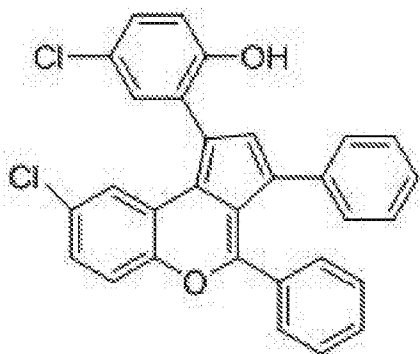
[0080] 所制得产物的理论分子式以及主要核磁测试数据如下，通过分析可知，实际合成产物与理论分析一致。

[]



- [0081]  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.63 (d,  $J = 9.2$  Hz, 1H), 7.46–7.44 (m, 2H), 7.35–7.28 (m, 2H), 7.17–7.13 (m, 2H), 7.09 (d,  $J = 2.8$  Hz, 1H), 7.01–6.97 (m, 6H), 6.88 (dd,  $J = 8.8, 2.8$  Hz, 1H), 6.68 (d,  $J = 2.4$  Hz, 1H), 6.64 (dd,  $J = 8.4, 2.8$  Hz, 1H), 5.45 (s, 1H), 3.88 (s, 3H), 3.86 (s, 3H)。
- [0082] 实施例二十二:  $[\text{Yb}(\text{CH}_3\text{CN})_9]^{3+}[(\text{AlCl}_4)_3]^{3-} \bullet \text{CH}_3\text{CN}$  催化 3-(5-氯-2-羟基苯基)-1-苯基-2-丙烯-1-酮反应制备环戊二烯并[c]色烯化合物
- [0083] 在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中, 在氩气保护下在反应瓶中称入  $[\text{Yb}(\text{CH}_3\text{CN})_9]^{3+}[(\text{AlCl}_4)_3]^{3-} \bullet \text{CH}_3\text{CN}$  (0.0163 g, 0.015 mmol, 3 mol%), 加入 3-(5-氯-2-羟基苯基)-1-苯基-2-丙烯-1-酮 (0.1293 g, 0.5 mmol) 和氯苯 (1 mL), 搅拌几分钟, 继续加入 2-萘硫酚 (0.0961 g, 0.6 mmol) 和氯苯 (1 mL), 混匀后搅拌回流 36 小时, 加水终止反应, 乙酸乙酯 (10 mL  $\times$  3) 萃取三次, 萃取液用无水硫酸钠干燥, 过滤, 减压除去溶剂, 最后经硅胶柱快速柱层析 (洗脱剂:  $V_{\text{乙酸乙酯}}: V_{\text{石油醚}} = 1:20 \sim 1:15$ ) 得到红棕色固体, 将该固体置于油泵下继续抽真空一天左右, 产率为 77%, 如果采用混合溶剂收率为 68%。
- [0084] 所制得产物的理论分子式以及主要核磁测试数据如下, 通过分析可知, 实际合成产物与理论分析一致。

□



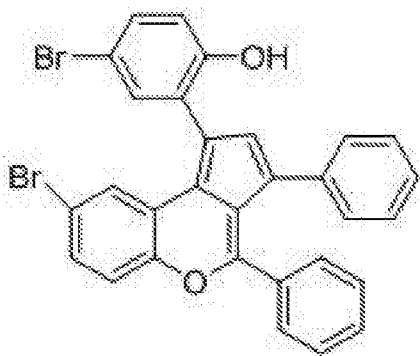
[0085]  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.61 (d,  $J = 2.4$  Hz, 1H), 7.54–7.52 (m, 1H), 7.43–7.41 (m, 3H), 7.32–7.27 (m, 3H), 7.16–7.12 (m, 2H), 7.04–6.95 (m, 7H), 5.39 (s, 1H)。

[0086] 实施例二十三:  $[\text{Yb}(\text{CH}_3\text{CN})_9]^{3+}[\text{AlCl}_4]_3^{3-} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  催化 3-(5-溴-2-羟基苯基)-1-苯基-2-丙烯-1-酮反应制备环戊二烯并[c]色烯化合物

[0087] 在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中, 在氩气保护下在反应瓶中称入  $[\text{Yb}(\text{CH}_3\text{CN})_9]^{3+}[\text{AlCl}_4]_3^{3-} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  (0.0163 g, 0.015 mmol, 3 mol%), 加入 3-(5-溴-2-羟基苯基)-1-苯基-2-丙烯-1-酮 (0.1515 g, 0.5 mmol) 和氯苯 (1 mL), 搅拌几分钟, 继续加入 2-萘硫酚 (0.0961 g, 0.6 mmol) 和氯苯 (1 mL), 混匀后搅拌回流 36 小时, 加水终止反应, 乙酸乙酯 (10 mL  $\times$  3) 萃取三次, 萃取液用无水硫酸钠干燥, 过滤, 减压除去溶剂, 最后经硅胶柱快速柱层析 (洗脱剂:  $V_{\text{乙酸乙酯}}: V_{\text{石油醚}} = 1:20 \sim 1:15$ ) 得到红棕色固体, 将该固体置于油泵下继续抽真空一天左右, 产率为 68%。

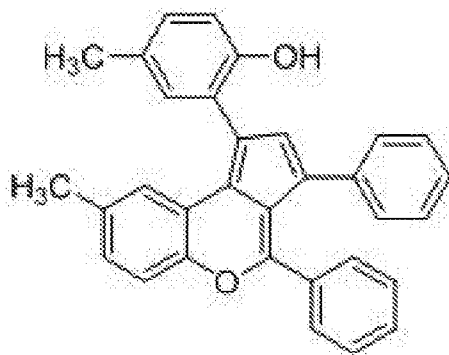
[0088] 所制得产物的理论分子式以及主要核磁测试数据如下, 通过分析可知, 实际合成产物与理论分析一致。

[]



- [0089]  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.78 (d,  $J = 2.0$  Hz, 1H), 7.57–7.56 (m, 1H), 7.50–7.43 (m, 5H), 7.34–7.31 (m, 1H), 7.17–7.13 (m, 2H), 7.05–6.96 (m, 7H), 5.37 (s, 1H)。
- [0090] 实施例二十四:  $[\text{Yb}(\text{CH}_3\text{CN})_9]^{3+}[(\text{AlCl}_4)_3]^{3-} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  催化 3-(2-羟基-5-甲基苯基)-1-苯基-2-丙烯-1-酮反应制备环戊二烯并[c]色烯化合物
- [0091] 在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中, 在氩气保护下在反应瓶中称入  $[\text{Yb}(\text{CH}_3\text{CN})_9]^{3+}[(\text{AlCl}_4)_3]^{3-} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  (0.0163 g, 0.015 mmol, 3 mol%), 加入 3-(2-羟基-5-甲基苯基)-1-苯基-2-丙烯-1-酮 (0.1191 g, 0.5 mmol) 和氯苯 (1 mL), 搅拌几分钟, 继续加入 2-萘硫酚 (0.0961 g, 0.6 mmol) 和氯苯 (1 mL), 混匀后搅拌回流 36 小时, 加水终止反应, 乙酸乙酯 (10 mL  $\times$  3) 萃取三次, 萃取液用无水硫酸钠干燥, 过滤, 减压除去溶剂, 最后经硅胶柱快速柱层析 (洗脱剂:  $V_{\text{乙酸乙酯}}: V_{\text{石油醚}} = 1:20 \sim 1:15$ ) 得到红棕色固体, 将该固体置于油泵下继续抽真空一天左右, 产率为 82%。
- [0092] 所制得产物的理论分子式以及主要核磁测试数据如下, 通过分析可知, 实际合成产物与理论分析一致。

□

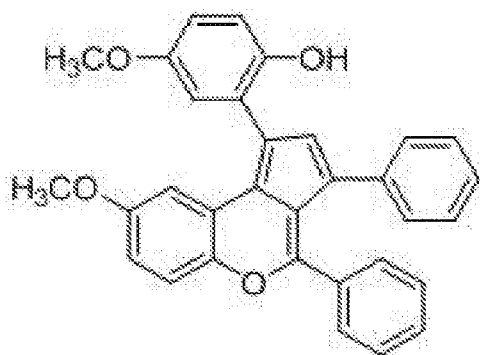


- [0093]  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.52–7.47 (m, 2H), 7.46–7.44 (m, 2H), 7.30–7.26 (m, 2H), 7.15–7.11 (m, 4H), 7.06 (s, 1H), 7.00–6.98 (m, 6H), 5.27 (s, 1H), 2.35 (s, 3H), 2.28 (s, 3H)。
- [0094] 实施例二十五:  $[\text{Yb}(\text{CH}_3\text{CN})_9]^{3+}[(\text{AlCl}_4)_3]^{3-} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  催化 3-(2-羟基-5-甲氧基苯基)-1-苯基-2-丙烯-1-酮反应制备环戊二烯并[c]色烯化合物
- [0095] 在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中, 在氩气保护下在反应瓶中称入  $[\text{Yb}(\text{CH}_3\text{CN})_9]^{3+}[(\text{AlCl}_4)_3]^{3-} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  (0.0163 g, 0.015 mmol, 3 mol%), 加入 3-(2-羟基-5-甲氧基苯基)-1-苯基-2-丙烯-1-酮 (0.1191 g, 0.5 mmol) 和氯苯 (1 mL), 搅拌几分钟, 继续加入 2-萘硫酚 (0.0961 g, 0.6 mmol) 和氯苯 (1 mL), 混匀后搅拌回流 36 小时, 加水终止反应, 乙酸乙酯 (10 mL  $\times$  3) 萃取三次, 萃取液用无水硫酸钠干燥, 过滤, 减压除去溶剂, 最后经硅胶柱快速柱层析 (洗脱剂:  $V_{\text{乙酸乙酯}}: V_{\text{石油醚}} = 1:20 \sim 1:15$ ) 得到红棕色固体, 将该固体置于油泵下继续抽真空一天左右, 产率为 82%。

基-5-甲氧基苯基)-1-苯基-2-丙烯-1-酮 (0.1271 g, 0.5 mmol) 和氯苯 (1 mL), 搅拌几分钟, 继续加入2-萘硫酚 (0.0961 g, 0.6 mmol) 和氯苯 (1 mL), 混匀后搅拌回流36小时, 加水终止反应, 乙酸乙酯 (10 mL ×3) 萃取三次, 萃取液用无水硫酸钠干燥, 过滤, 减压除去溶剂, 最后经硅胶柱快速柱层析 (洗脱剂:  $V_{\text{乙酸乙酯}}: V_{\text{石油醚}} = 1:20 \sim 1:15$ ) 得到红棕色固体, 将该固体置于油泵下继续抽真空一天左右, 产率为77%。

[0096] 所制得产物的理论分子式以及主要核磁测试数据如下, 通过分析可知, 实际合成产物与理论分析一致。

[]



[0097]  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.44 (d,  $J = 9.2$  Hz, 1H), 7.38–7.36 (m, 2H), 7.23–7.20 (m, 1H), 7.09–7.04 (m, 3H), 7.01 (s, 1H), 6.95–6.92 (m, 7H), 6.87–6.80 (m, 2H), 5.07 (s, 1H), 3.71 (s, 3H), 3.50 (s, 3H)。

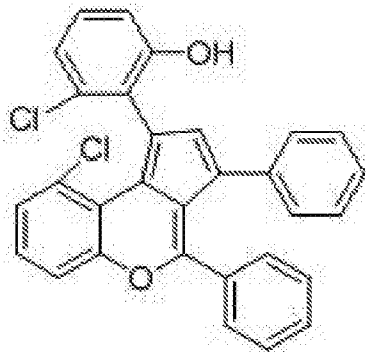
[0098] 实施例二十六:  $[\text{Yb}(\text{CH}_3\text{CN})_9]^{3+}[\text{AlCl}_4]_3^{3-} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  催化3-(2-氯-6-羟基苯基)-1-苯基-2-丙烯-1-酮制备环戊二烯并[c]色烯化合物

[0099] 在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中, 在氩气保护下在反应瓶中称入  $[\text{Yb}(\text{CH}_3\text{CN})_9]^{3+}[\text{AlCl}_4]_3^{3-} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  (0.0273 g, 0.025 mmol, 5 mol%), 加入3-(2-氯-6-羟基苯基)-1-苯基-2-丙烯-1-酮 (0.1293 g, 0.5 mmol) 和氯苯 (1 mL), 搅拌几分钟, 继续加入2-萘硫酚 (0.0961 g, 0.6 mmol) 和氯苯 (1 mL), 混匀后搅拌回流36小时, 加水终止反应, 乙酸乙酯 (10 mL ×3) 萃取三次, 萃取液用无水硫酸钠干燥, 过滤, 减压除去溶剂, 最后经硅胶柱快速柱层析 (洗脱剂:  $V_{\text{乙酸乙酯}}: V_{\text{石油醚}} = 1:20 \sim 1:15$ ) 得到红棕色固体, 将该固体置于油泵下继续抽真空一天左右, 产率为65%。

[0100] 所制得产物的理论分子式以及主要核磁测试数据如下, 通过分析可知, 实际合

成产物与理论分析一致。

[]



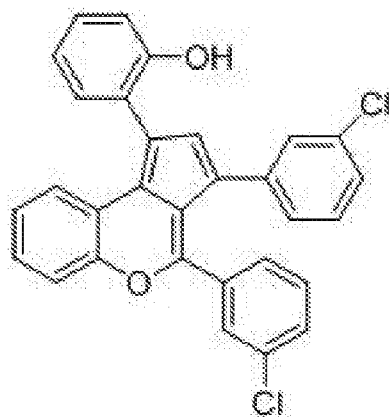
[0101]  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.53 (dd,  $J = 8.0, 1.2$  Hz, 1H), 7.43–7.41 (m, 2H), 7.36 (dd,  $J = 7.6, 1.2$  Hz, 1H), 7.30–7.24 (m, 3H), 7.16–7.11 (m, 4H), 7.06 (dd,  $J = 8.0, 1.2$  Hz, 1H), 7.01–7.00 (m, 4H), 6.89 (dd,  $J = 8.0, 0.8$  Hz, 1H), 5.33 (s, 1H)。

[0102] 实施例二十七:  $[\text{Yb}(\text{CH}_3\text{CN})_9]^{3+}[(\text{AlCl}_4)_3]^{3-} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$   
CN催化1-(3-氯苯基)-3-(2-羟基苯基)-2-丙烯-1-酮反应制备环戊二烯并[c]色烯化合物

[0103] 在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中, 在氩气保护下在反应瓶中称入 $[\text{Yb}(\text{CH}_3\text{CN})_9]^{3+}[(\text{AlCl}_4)_3]^{3-} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  (0.0273 g, 0.025 mmol, 5 mol%), 加入1-(3-氯苯基)-3-(2-羟基苯基)-2-丙烯-1-酮 (0.1293 g, 0.5 mmol) 和氯苯 (1 mL), 搅拌几分钟, 继续加入2-萘硫酚 (0.0961 g, 0.6 mmol) 和氯苯 (1 mL), 混匀后搅拌回流36小时, 加水终止反应, 乙酸乙酯 (10 mL  $\times$  3) 萃取三次, 萃取液用无水硫酸钠干燥, 过滤, 减压除去溶剂, 最后经硅胶柱快速柱层析 (洗脱剂: V 乙酸乙酯: V 石油醚 = 1:20~1:15) 得到红棕色固体, 将该固体置于油泵下继续抽真空一天左右, 产率为55%。

[0104] 所制得产物的理论分子式以及主要核磁测试数据如下, 通过分析可知, 实际合成产物与理论分析一致。

[]



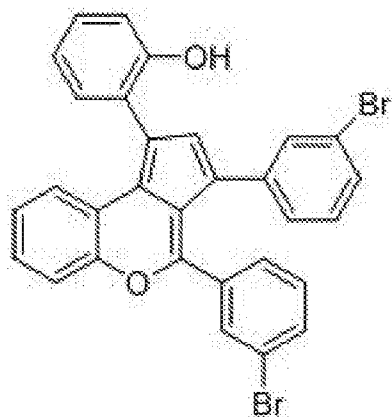
[0105]  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.70 (dd,  $J = 8.4, 1.2$  Hz, 1H), 7.61 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 7.46–7.45 (m, 1H), 7.43 (dd,  $J = 7.6, 1.2$  Hz, 1H), 7.40–7.33 (m, 4H), 7.24–7.23 (m, 1H), 7.16 (t,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 7.11–7.08 (m, 2H), 7.06–7.04 (m, 2H), 7.00 (t,  $J = 7.6$  Hz, 1H), 6.95–6.92 (m, 2H), 5.33 (s, 1H)。

[0106] 实施例二十八:  $[\text{Yb}(\text{CH}_3\text{CN})_9]^{3+}[(\text{AlCl}_4)_3]^{3-} \bullet \text{CH}_3$   
CN催化1-(3-溴苯基)-3-(2-羟基苯基)-2-丙烯-1-酮反应制备环戊二烯并[c]色烯化合物

[0107] 在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中, 在氩气保护下在反应瓶中称入 $[\text{Yb}(\text{CH}_3\text{CN})_9]^{3+}[(\text{AlCl}_4)_3]^{3-} \bullet \text{CH}_3\text{CN}$  (0.0381 g, 0.035 mmol, 7 mol%), 加入1-(3-溴苯基)-3-(2-羟基苯基)-2-丙烯-1-酮 (0.1515 g, 0.5 mmol) 和氯苯 (1 mL), 搅拌几分钟, 继续加入2-萘硫酚 (0.0961 g, 0.6 mmol) 和氯苯 (1 mL), 混匀后搅拌回流36小时, 加水终止反应, 乙酸乙酯 (10 mL  $\times$  3) 萃取三次, 萃取液用无水硫酸钠干燥, 过滤, 减压除去溶剂, 最后经硅胶柱快速柱层析 (洗脱剂:  $V_{\text{乙酸乙酯}}: V_{\text{石油醚}} = 1:20 \sim 1:15$ ) 得到红棕色固体, 将该固体置于油泵下继续抽真空一天左右, 产率为54%。

[0108] 所制得产物的理论分子式以及主要核磁测试数据如下, 通过分析可知, 实际合成产物与理论分析一致。

[]



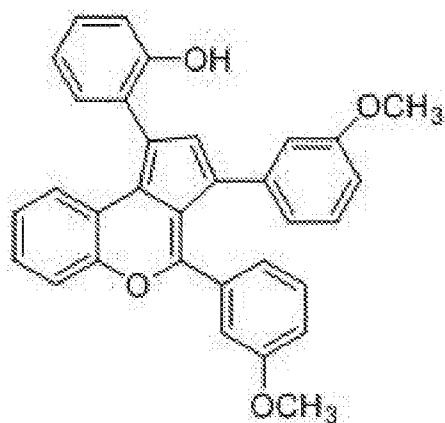
[0109]  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.69 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 7.61–7.59 (m, 2H), 7.50 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 7.43–7.41 (m, 2H), 7.38–7.34 (m, 2H), 7.26–7.24 (m, 1H), 7.21–7.19 (m, 1H), 7.13–7.06 (m, 5H), 7.01–6.93 (m, 2H), 5.35 (s, 1H)。

[0110] 实施例二十九:  $[\text{Yb}(\text{CH}_3\text{CN})_9]^{3+}[(\text{AlCl}_4)_3]^{3-} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  催化 3-(2-羟基苯基)-1-(3-甲氧基苯基)-2-丙烯-1-酮反应制备环戊二烯并[c]色烯化合物

[0111] 在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中, 在氩气保护下在反应瓶中称入  $[\text{Yb}(\text{CH}_3\text{CN})_9]^{3+}[(\text{AlCl}_4)_3]^{3-} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  (0.0163 g, 0.015 mmol, 3 mol%), 加入 3-(2-羟基苯基)-1-(3-甲氧基苯基)-2-丙烯-1-酮 (0.1271 g, 0.5 mmol) 和氯苯 (1 mL), 搅拌几分钟, 继续加入 2-萘硫酚 (0.0961 g, 0.6 mmol) 和氯苯 (1 mL), 混匀后搅拌回流 36 小时, 加水终止反应, 乙酸乙酯 (10 mL  $\times$  3) 萃取三次, 萃取液用无水硫酸钠干燥, 过滤, 减压除去溶剂, 最后经硅胶柱快速柱层析 (洗脱剂:  $V_{\text{乙酸乙酯}}: V_{\text{石油醚}} = 1:20 \sim 1:15$ ) 得到红棕色固体, 将该固体置于油泵下继续抽真空一天左右, 产率为 75%。

[0112] 所制得产物的理论分子式以及主要核磁测试数据如下, 通过分析可知, 实际合成产物与理论分析一致。

[]



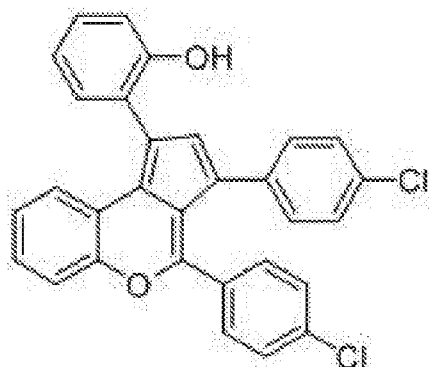
[0113]  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.70 (dd,  $J = 8.0, 1.2$  Hz, 1H), 7.58 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1H), 7.44 (dd,  $J = 7.6, 1.2$  Hz, 1H), 7.36–7.30 (m, 2H), 7.22–7.18 (m, 2H), 7.11–6.97 (m, 5H), 6.89–6.87 (m, 2H), 6.74 (d,  $J = 7.6$  Hz, 1H), 6.61 (dd,  $J = 8.0, 2.0$  Hz, 1H), 6.47–6.46 (m, 1H), 5.49 (s, 1H), 3.48 (s, 3H), 3.47 (s, 3H)。

[0114] 实施例三十:  $[\text{Yb}(\text{CH}_3\text{CN})_9]^{3+}[(\text{AlCl}_4)_3]^{3-} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  催化 1-(4-氯苯基)-3-(2-羟基苯基)-2-丙烯-1-酮反应制备环戊二烯并[c]烯化合物

[0115] 在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中, 在氩气保护下在反应瓶中称入  $[\text{Yb}(\text{CH}_3\text{CN})_9]^{3+}[(\text{AlCl}_4)_3]^{3-} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  (0.0163 g, 0.015 mmol, 3 mol%), 加入 1-(4-氯苯基)-3-(2-羟基苯基)-2-丙烯-1-酮 (0.1293 g, 0.5 mmol) 和氯苯 (1 mL), 搅拌几分钟, 继续加入 2-萘硫酚 (0.0961 g, 0.6 mmol) 和氯苯 (1 mL), 混匀后搅拌回流 36 小时, 加水终止反应, 乙酸乙酯 (10 mL  $\times$  3) 萃取三次, 萃取液用无水硫酸钠干燥, 过滤, 减压除去溶剂, 最后经硅胶柱快速柱层析 (洗脱剂:  $\text{V}_{\text{乙酸乙酯}} : \text{V}_{\text{石油醚}} = 1:20 \sim 1:15$ ) 得到红棕色固体, 将该固体置于油泵下继续抽真空一天左右, 产率为 70%。

[0116] 所制得产物的理论分子式以及主要核磁测试数据如下, 通过分析可知, 实际合成产物与理论分析一致。

[]



[0117]  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.69 (dd,  $J = 8.4, 1.6$  Hz, 1H), 7.59 (dd,  $J = 8.4, 1.2$  Hz, 1H), 7.45–7.33 (m, 5H), 7.25 (t,  $J = 3.6$  Hz, 1H), 7.23–7.16 (m, 2H), 7.12–6.99 (m, 5H), 6.92 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 5.33 (s, 1H)。

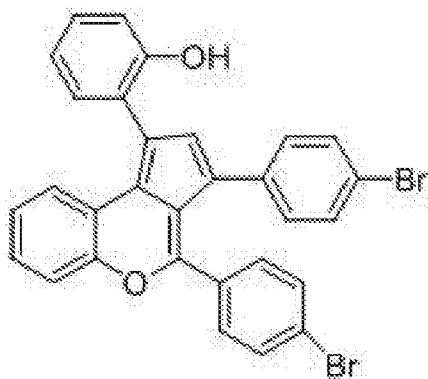
[0118] 实施例三十一:  $[\text{Yb}(\text{CH}_3\text{CN})_9]^{3+}[(\text{AlCl}_4)_3]^{3-} \cdot \text{CH}_3$

CN催化1-(4-溴苯基)-3-(2-羟基苯基)-2-丙烯-1-酮反应制备环戊二烯并[c]色烯化合物

[0119] 在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中, 在氩气保护下在反应瓶中称入 $[\text{Yb}(\text{CH}_3\text{CN})_9]^{3+}[(\text{AlCl}_4)_3]^{3-} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  (0.0163 g, 0.015 mmol, 3 mol%), 加入1-(4-溴苯基)-3-(2-羟基苯基)-2-丙烯-1-酮 (0.1515 g, 0.5 mmol) 和氯苯 (1 mL), 搅拌几分钟, 继续加入2-萘硫酚 (0.0961 g, 0.6 mmol) 和氯苯 (1 mL), 混匀后搅拌回流36小时, 加水终止反应, 乙酸乙酯 (10 mL  $\times$  3) 萃取三次, 萃取液用无水硫酸钠干燥, 过滤, 减压除去溶剂, 最后经硅胶柱快速柱层析 (洗脱剂:  $V_{\text{乙酸乙酯}}: V_{\text{石油醚}} = 1:20 \sim 1:15$ ) 得到红棕色固体, 将该固体置于油泵下继续抽真空一天左右, 产率为80%。

[0120] 所制得产物的理论分子式以及主要核磁测试数据如下, 通过分析可知, 实际合成产物与理论分析一致。

[]



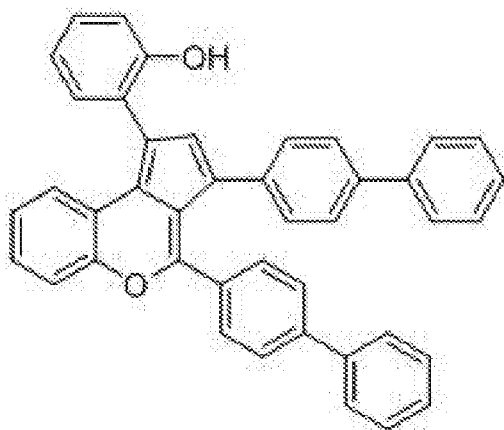
[0121]  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.68 (dd,  $J = 8.0, 1.6$  Hz, 1H), 7.57 (dd,  $J = 8.4, 1.2$  Hz, 1H), 7.41 (dd,  $J = 7.6, 1.6$  Hz, 1H), 7.37–7.28 (m, 6H), 7.24–7.20 (m, 1H), 7.16 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 7.09–7.03 (m, 3H), 6.82 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 5.34 (s, 1H)。

[0122] 实施例三十二:  $[\text{Yb}(\text{CH}_3\text{CN})_9]^{3+}[(\text{AlCl}_4)_3]^{3-} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  催化 1-(4-[1,1'-联苯基])-3-(2-羟基苯基)-2-丙烯-1-酮反应制备环戊二烯并[c]色烯化合物

[0123] 在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中, 在氩气保护下在反应瓶中称入  $[\text{Yb}(\text{CH}_3\text{CN})_9]^{3+}[(\text{AlCl}_4)_3]^{3-} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  (0.0163 g, 0.015 mmol, 3 mol%), 加入 1-(4-[1,1'-联苯基])-3-(2-羟基苯基)-2-丙烯-1-酮 (0.1501 g, 0.5 mmol) 和氯苯 (1 mL), 搅拌几分钟, 继续加入 2-萘硫酚 (0.0961 g, 0.6 mmol) 和氯苯 (1 mL), 混匀后搅拌回流 36 小时, 加水终止反应, 乙酸乙酯 (10 mL  $\times$  3) 萃取三次, 萃取液用无水硫酸钠干燥, 过滤, 减压除去溶剂, 最后经硅胶柱快速柱层析 (洗脱剂:  $V_{\text{乙酸乙酯}} : V_{\text{石油醚}} = 1:20 \sim 1:15$ ) 得到红棕色固体, 将该固体置于油泵下继续抽真空一天左右, 产率为 70%。

[0124] 所制得产物的理论分子式以及主要核磁测试数据如下, 通过分析可知, 实际合成产物与理论分析一致。

[]



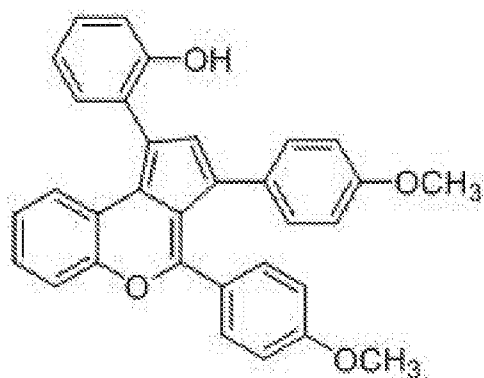
[0125]  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.72 (dd,  $J = 8.0, 1.6$  Hz, 1H), 7.61 (dd,  $J = 8.0, 1.2$  Hz, 1H), 7.52–7.49 (m, 2H), 7.46 (dd,  $J = 7.2, 1.6$  Hz, 1H), 7.42–7.39 (m, 4H), 7.35–7.27 (m, 10H), 7.24–7.18 (m, 3H), 7.12–7.10 (m, 2H), 7.07–7.03 (m, 3H), 5.45 (s, 1H)。

[0126] 实施例三十三:  $[\text{Yb}(\text{CH}_3\text{CN})_9]^{3+}[\text{AlCl}_4]_3 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$  催化 3-(2-羟基苯基)-1-(4-甲氧基苯基)-2-丙烯-1-酮反应制备环戊二烯并[c]色烯化合物

[0127] 在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中, 在氩气保护下在反应瓶中称入  $[\text{Yb}(\text{CH}_3\text{CN})_9]^{3+}[\text{AlCl}_4]_3 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$  (0.0163 g, 0.015 mmol, 3 mol%), 加入 3-(2-羟基苯基)-1-(4-甲氧基苯基)-2-丙烯-1-酮 (0.1271 g, 0.5 mmol) 和氯苯 (1 mL), 搅拌几分钟, 继续加入 2-萘硫酚 (0.0961 g, 0.6 mmol) 和氯苯 (1 mL), 混匀后搅拌回流 36 小时, 加水终止反应, 乙酸乙酯 (10 mL  $\times$  3) 萃取三次, 萃取液用无水硫酸钠干燥, 过滤, 减压除去溶剂, 最后经硅胶柱快速柱层析 (洗脱剂:  $V_{\text{乙酸乙酯}}: V_{\text{石油醚}} = 1:20 \sim 1:15$ ) 得到红棕色固体, 将该固体置于油泵下继续抽真空一天左右, 产率为 74%。

[0128] 所制得产物的理论分子式以及主要核磁测试数据如下, 通过分析可知, 实际合成产物与理论分析一致。

[]

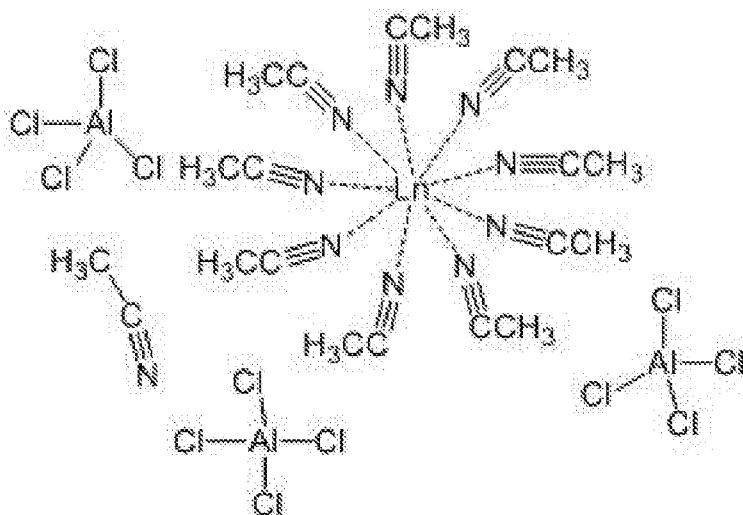


[0129]  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.67 (dd,  $J = 8.0, 1.6$  Hz, 1H), 7.58–7.56 (m, 1H), 7.45–7.40 (m, 3H), 7.36–7.29 (m, 2H), 7.23–7.17 (m, 1H), 7.10–7.08 (m, 1H), 7.06–7.03 (m, 1H), 7.00 (s, 1H), 6.94 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 6.67 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H), 6.59 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H), 5.48 (s, 1H), 3.76 (s, 3H), 3.72 (s, 3H)°.

## 权利要求书

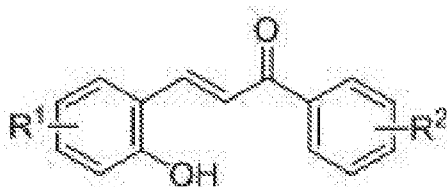
[权利要求 1] 一种环戊二烯并[c]色烯化合物的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：在无水无氧条件下，以查尔酮化合物为反应物，以阳离子稀土化合物为催化剂、2-萘硫酚为促进剂，在有机溶剂中反应制备环戊二烯并[c]色烯化合物；

所述阳离子稀土化合物的化学结构式如下所示：



其中， $Ln$ 表示正三价的稀土金属离子；

所述查尔酮化合物的化学结构通式如下：



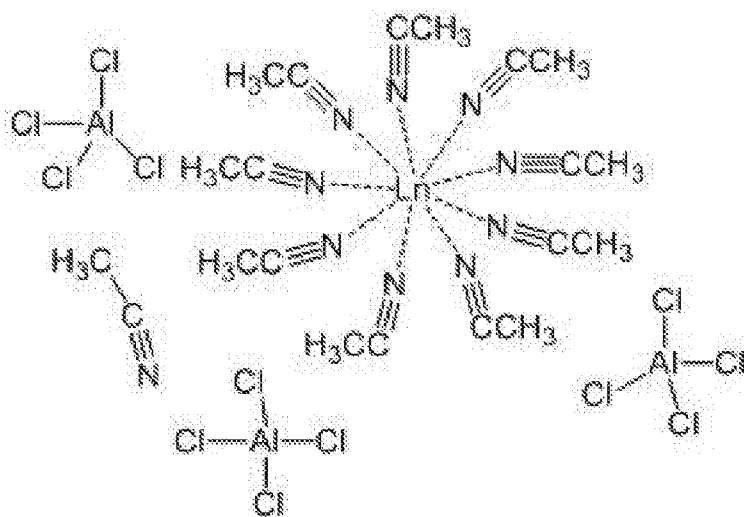
其中， $R^1$ 选自氢、3-氯、4-氯、4-甲氧基、5-氯、5-溴、5-甲基、5-甲氧基、6-氯中的一种； $R^2$

选自氢、3'-氯、3'-溴、3'-甲氧基、4'-氯、4'-溴、4'-苯基、4'-甲氧基中的一种。

[权利要求 2] 根据权利要求1所述环戊二烯并[c]色烯化合物的制备方法，其特征在于：所述有机溶剂为氯苯、乙腈、二氯乙烷、甲苯中的一种； $Ln$ 选自La、Nd、Sm、Gd、Yb中的一种；所述无水无氧条件为惰性气氛条

件。

- [权利要求 3] 根据权利要求2所述环戊二烯并[c]色烯化合物的制备方法，其特征在于：所述有机溶剂为氯苯；所述Ln为镱。
- [权利要求 4] 根据权利要求1所述环戊二烯并[c]色烯化合物的制备方法，其特征在于，按照摩尔比计，催化剂:查尔酮化合物:促进剂=(0.01~0.08):1:(0.6~1.3)。
- [权利要求 5] 根据权利要求4所述环戊二烯并[c]色烯化合物的制备方法，其特征在于，按照摩尔比计，催化剂:查尔酮化合物:促进剂=(0.03~0.07):1:(1.1~1.2)。
- [权利要求 6] 根据权利要求1所述环戊二烯并[c]色烯化合物的制备方法，其特征在于，所述反应的温度为80~140℃；反应的时间为24~72小时。
- [权利要求 7] 根据权利要求6所述环戊二烯并[c]色烯化合物的制备方法，其特征在于，所述反应的温度为有机溶剂的回流温度，反应的时间为36小时。
- [权利要求 8] 根据权利要求1所述环戊二烯并[c]色烯化合物的制备方法制备的环戊二烯并[c]色烯化合物。
- [权利要求 9] 阳离子稀土化合物与2-萘硫酚在制备环戊二烯并[c]色烯化合物中的应用；所述阳离子稀土化合物的化学结构式如下所示：

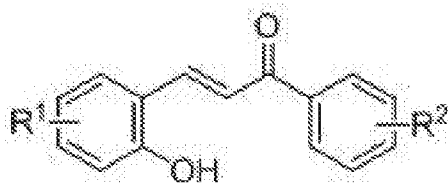


其中Ln选自La、Nd、Sm、Gd、Yb中的一种。

- [权利要求 10] 根据权利要求9所述的应用，其特征在于，制备环戊二烯并[c]色烯化

合物时，以查尔酮化合物为反应物；

所述查尔酮化合物的化学结构通式如下：



其中， $R^1$ 选自氢、3-氯、4-氯、4-甲氧基、5-氯、5-溴、5-甲基、5-甲氧基、6-氯中的一种； $R^2$

选自氢、3'-氯、3'-溴、3'-甲氧基、4'-氯、4'-溴、4'-苯基、4'-甲氧基中的一种。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/097756

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C07D 311/94(2006.01)i; B01J 31/22(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D 311; B01J31

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNKI, VEN, CNABS, DWPI, STN(CASREACT,CAPLUS): 环戊二烯, 查尔酮, 稀土, 色烯, 苏州大学张家港工业技术研究院, 徐凡, cyclopenta, chromene, naphthalenethiol, rare earth, ZHANGJIAGANG INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGIES SOOCHOW UNIV

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                               | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| E         | CN 108774207 A (ZHANGJIAGANG INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGIES SOOCHOW UNIVERSITY ET AL.) 09 November 2018 (2018-11-09)                                                                                                                                                       | 1-10                  |
| A         | LUO, Yong et al. "Efficient Generation of Indeno [1, 2-c]chromenes via the Pd-Catalyzed Reaction of 2-Alkynylhalobenzenes with 2-Alkynylphenols"<br><i>Chem. Commun.</i> , Vol. 47, 31 March 2011 (2011-03-31),<br>pp. 5298-5300                                                 | 1-10                  |
| A         | WANG, Zhiqiang et al. "Iron-Mediated [3+2] or [3+3] Annulation of 2-(2-(Ethynyl)phenoxy)-1-arylethanones: Selective Synthesis of Indeno[1, 2-c]chromenes and 5H-Naphtho[1, 2-c]chromenes"<br><i>ORGANIC LETTERS</i> , Vol. 13, No. 1, 12 January 2011 (2011-01-12),<br>pp. 14-17 | 1-10                  |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

08 April 2019

Date of mailing of the international search report

16 April 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

State Intellectual Property Office of the P. R. China (ISA/  
CN)  
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing  
100088  
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/CN2018/097756**

| Patent document<br>cited in search report | Publication date<br>(day/month/year) | Patent family member(s) | Publication date<br>(day/month/year) |
|-------------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------|--------------------------------------|
| CN 108774207 A                            | 09 November 2018                     | None                    |                                      |

## 国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/097756

## A. 主题的分类

C07D 311/94(2006.01)i; B01J 31/22(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

## B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C07D 311; B01J31

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNKI, VEN, CNABS, DWPI, STN(CASREACT, CAPLUS):环戊二烯, 查尔酮, 稀土, 色烯, 苏州大学张家港工业技术研究院, 徐凡, cyclopenta, chromene, naphthalenethiol, rare earth, ZHANGJIAGANG INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGIES S00CHOW UNIV

## C. 相关文件

| 类 型* | 引用文件, 必要时, 指明相关段落                                                                                                                                                                                                                                            | 相关的权利要求 |
|------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| E    | CN 108774207 A (苏州大学张家港工业技术研究院等) 2018年 11月 9日 (2018 - 11 - 09)                                                                                                                                                                                               | 1-10    |
| A    | Yong Luo et al. "Efficient Generation of Indeno[1, 2-c]chromenes via the Pd-Catalyzed Reaction of 2-Alkynylhalobenzenes with 2-Alkynylphenols" Chem. Commun., 第47卷, 2011年 3月 31日 (2011 - 03 - 31), 第5298 - 5300页                                             | 1-10    |
| A    | Zhi-Qiang Wang et al. "Iron-Mediated [3+2] or [3+3] Annulation of 2-(2-(Ethynyl)phenoxy)-1-arylethanones: Selective Synthesis of Indeno[1, 2-c]chromenes and 5H-Naphtho[1, 2-c]chromenes" ORGANIC LETTERS, 第13卷, 第1期, 2011年 1月 12日 (2011 - 01 - 12), 第14-17页 | 1-10    |

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

\* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&amp;” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2019年 4月 8日

国际检索报告邮寄日期

2019年 4月 16日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局 (ISA/CN)  
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

受权官员

张靖

传真号 (86-10)62019451

电话号码 62084584

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/097756

| 检索报告引用的专利文件    | 公布日<br>(年/月/日) | 同族专利 | 公布日<br>(年/月/日) |
|----------------|----------------|------|----------------|
| CN 108774207 A | 2018年 11月 9日   | 无    |                |