

MCM-41@席夫碱-Mn(OAc)₂ 在水相中催化合成氧杂蒽衍生物邢刘桩^a 侯亚东^a 邢雪建^a 惠永海^{*,a,b}^(a) 石油天然气精细化工教育部&新疆维吾尔自治区重点实验室 新疆大学化学化工学院 乌鲁木齐 830046)^(b) 岭南师范学院化学化工学院 湛江 524048)

摘要 以介孔分子筛 MCM-41@席夫碱和 Mn(OAc)₂ 作为非均相催化剂, 在水相中通过“一锅法”有效地催化醛、5,5-二甲基-1,3-环己二酮和 2-萘酚合成氧杂蒽衍生物. 该方法具有产率高、环境友好和底物适用性良好等优点. 通过实验证明所用催化体系用量少和重复利用性很好.

关键词 MCM-41; 水相; 氧杂蒽; 非均相催化剂

MCM-41@Schiff Base-Mn(OAc)₂ Catalyzed Synthesis of Xanthene Derivatives in WaterXing, Liuzhuang^a Hou, Yadong^a Xing, Xuejian^a Hui, Yonghai^{*,a,b}^(a) Key Laboratory of Oil & Gas Fine Chemicals, Ministry of Education & Xinjiang Uyghur Autonomous Region, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046)^(b) School of Chemistry and Chemistry Engineering, Lingnan Normal University, Zhanjiang 524048)

Abstract MCM-41@Schiff base-Mn(OAc)₂, a heterogeneous catalyst, was used for one pot synthesis of xanthene derivatives in water with aldehydes, 5,5-dimethyl-1,3-cyclohexanedione and 2-naphthol. This method exhibited some advantages including excellent yields, environmentally benign and good functional group tolerance, and the catalytic system presented some features of the less amount of catalyst and excellent reusability by experiment.

Keywords MCM-41; aqueous phase; xanthene; heterogeneous catalyst

氧杂蒽衍生物具有很好的生物活性, 如抗菌^[1]、抗病毒^[2]和抗癌^[3]等. 同时, 在 pH 敏感型荧光材料^[4]、激光技术^[5]和染料^[6]等方面也有很好的应用. 随着氧杂蒽在各领域上的广泛应用, 其在合成方面备受人们关注, 且在近几年出现了很多合成氧杂蒽的方法^[7~9]. 然而, 随着人们的环保意识的增强, “绿色化学”已成为化学研究的一个重要方向. 因此, 寻求一种绿色高效的合成氧杂蒽的方法具有重要的意义. 另一方面, 水作为一种廉价、环境友好和安全的反应介质更符合“绿色化学”理念. 在最近的报道中水作为反应介质也经常被应用在有机反应中^[10,11].

介孔材料的出现为催化合成领域提供了很好的前景, 其所具有的极大比表面积和特殊的微观结构, 赋予了介孔材料很多特殊的性能^[12]. 近年来, 介孔材料在有机催化方面有很好的应用, 如 Michael 加成^[13]、氧化反

应^[14]、Suzuki 偶联反应^[15]和串联反应^[16]等. 本工作我们用席夫碱改性的介孔材料 MCM-41 与金属盐在水相中通过“一锅法”催化醛、5,5-二甲基-1,3-环己二酮和 2-萘酚合成氧杂蒽衍生物. 通过一系列的反应条件筛选, 在最佳反应条件下, 合成了一系列高产率的氧杂蒽衍生物. 最后, 在最佳条件下成功考察了放大实验和催化剂循环再利用实验. 此方法为合成氧杂蒽衍生物提供了一种更为简单绿色的合成方法.

1 结果与讨论

1.1 反应条件的优化

以苯甲醛(0.11 mmol)、5,5-二甲基-1,3-环己二酮(0.1 mmol)和 2-萘酚(0.1 mmol)作为模板反应, 选择水(0.5 mL)作为溶剂, 考察了不同反应条件对“一锅法”合成

* Corresponding author. E-mail: hyhai97@126.com

Received August 29, 2017; revised November 21, 2017; published online December 1, 2017.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21362036, 21161026).

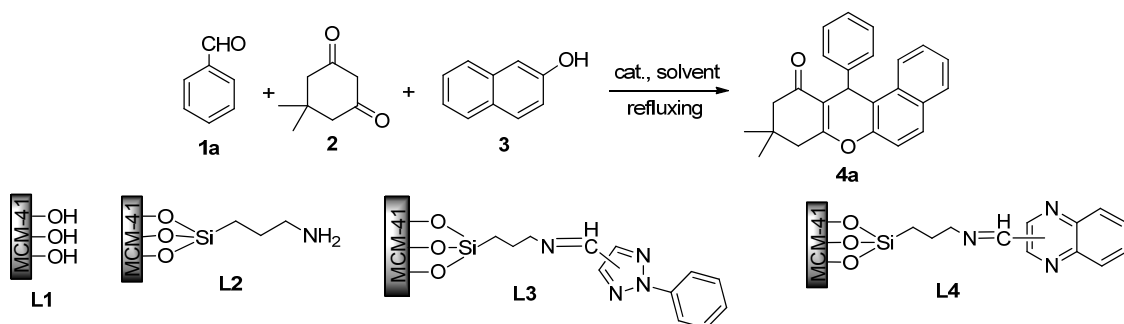
国家自然科学基金(Nos. 21362036, 21161026)资助项目.

氧杂蒽化合物的影响. 我们发现无催化剂条件下, 反应无法得到目标产物(表 1, Entry 1); 当加入 SiO_2 时也没有产物生成(表 1, Entry 2). 然而, 当加入介孔分子筛 MCM-41 (**L1**) 时, 反应能顺利进行, 并得到 25% 的目标产物(表 1, Entry 3). 由 Entries 2 和 3 可以看出, MCM-41 的特殊孔道结构有利于反应进行, 因为 MCM-41 的硅羟基成分在其孔道内部, 能够更好地对底物起到富集作用. 当用有机官能团修饰的 MCM-41 (**L2**~**L4**) 时, 使得其孔道内活性位点增多, 从而增加了催化活性, 其中 **L3** 得到较好的产率(表 1, Entry 5). 为了使反应有更好的效果, 我们又加入了不同的金属盐(5 mol%), 其中 **L3**/ $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ 的催化效果最好, 能够得到 95% 的产率

(表 1, Entry 8); 然而, 单纯用 $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ 催化时, 产率只有 42%(表 1, Entry 14). 由此说明, 负载在 MCM-41 上的席夫碱与 Mn^{2+} 配位大大增加了反应活性. 接着对有机溶剂进行了考察, 结果发现质子溶剂乙醇和非质子溶剂二氯乙烷、四氢呋喃、1,4-二氧六环和甲苯均不能使反应有利的进行(表 1, Entries 15~19); 在温度和反应时间的考察中发现, 降低温度或缩短反应时间都不利于反应进行(表 1, Entries 20~21); 当 $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ 用量降到 3 mol% 或增加到 10 mol% 时, 产率都有明显的降低(表 1, Entry 22). 最后, 对反应底物的配比进行了研究, 底物苯甲醛/5,5-二甲基-1,3-环己二酮/2-萘酚物质的量之比为 1 : 1 : 1 和 1 : 1.2 : 1 时, 其反应产率均低于 1.1 :

表 1 优化反应条件^a

Table 1 Optimization of the reaction conditions



Entry	Catalyst	Solvent	Time/h	Temp./°C	Yield ^b /%
1	None	H ₂ O	6	100	Trace
2	SiO ₂	H ₂ O	6	100	Trace
3	L1	H ₂ O	6	100	25
4	L2	H ₂ O	6	100	27
5	L3	H ₂ O	6	100	48
6	L4	H ₂ O	6	100	45
7	L3 / $\text{Co}(\text{OAc})_2$	H ₂ O	6	100	66
8	L3 / $\text{Mn}(\text{OAc})_2$	H ₂ O	6	100	95
9	L3 / $\text{Cu}(\text{OAc})_2$	H ₂ O	6	100	64
10	L3 / $\text{Ni}(\text{OAc})_2$	H ₂ O	6	100	63
11	L3 / $\text{Zn}(\text{OAc})_2$	H ₂ O	6	100	70
12	L3 / $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$	H ₂ O	6	100	60
13	L3 / $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$	H ₂ O	6	100	75
14	$\text{Mn}(\text{OAc})_2$	H ₂ O	6	100	42
15	L3 / $\text{Mn}(\text{OAc})_2$	EtOH	6	80	10
16	L3 / $\text{Mn}(\text{OAc})_2$	DCE	6	85	15
17	L3 / $\text{Mn}(\text{OAc})_2$	THF	6	70	NR ^c
18	L3 / $\text{Mn}(\text{OAc})_2$	Dioxane	6	105	NR ^c
19	L3 / $\text{Mn}(\text{OAc})_2$	Toluene	6	110	NR ^c
20	L3 / $\text{Mn}(\text{OAc})_2$	H ₂ O	6	50/70/90	NR/55/76
21	L3 / $\text{Mn}(\text{OAc})_2$	H ₂ O	4/6/8	100	77/95/94
22	L3 / $\text{Mn}(\text{OAc})_2$	H ₂ O	6	100	65 ^d /85 ^e
23	L3 / $\text{Mn}(\text{OAc})_2$	H ₂ O	6	100	85/80 ^f
24	L3 / $\text{Mn}(\text{OAc})_2$	H ₂ O	9	100	91 ^g

^a Reaction conditions (unless noted otherwise): benzaldehyde (0.11 mmol), dimedone (0.10 mmol), 2-naphthol (0.10 mmol), ligand (0.0050 g) and metal salts (5 mol%) in solvent (0.5 mL) at reflux for 6 h. ^b Isolated yield. ^c Over 20 h. ^d Use 10 mol% $\text{Mn}(\text{OAc})_2$. ^e Use 3 mol% $\text{Mn}(\text{OAc})_2$. ^f The molar ratio of **1a**/**2**/**3** is 1 : 1 : 1 or 1 : 1.2 : 1. ^g The reaction was performed with benzaldehyde (22 mmol), dimedone (20 mmol), 2-naphthol (20 mmol), **L3** (1 g)/ $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ (5 mol%) in H₂O (100 mL) at reflux for 9 h.

1:1 时的产率(表 1, Entry 23). 综上所述, 反应的最优条件为: 苯甲醛(0.11 mmol)、5,5-二甲基-1,3-环己二酮(0.1 mmol)、2-萘酚(0.1 mmol)和 **L3** (0.005 g)/Mn(OAc)₂ (5 mol%)在水(0.5 mL)中 100 °C 回流反应 6 h. 另外, 在最优反应条件下进行了放大实验, 在 20 mmol 扩大量下进行克级反应时, 反应产率无明显下降(表 1, Entry 24).

1.2 反应底物的普适性考察

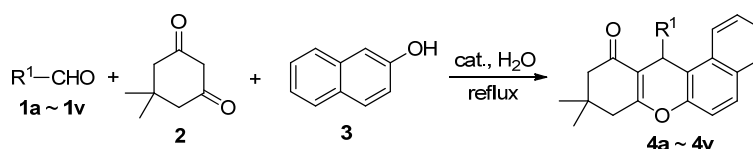
在最优条件下对反应底物进行普适性考察(表 2), 并得到相应的产物 **4a~4w**. 考察了含有不同取代基的芳香醛衍生物. 反应都能顺利地进行(产率 89%~96%) (表 2, Entries 1~17). 然而, 芳醛带有吸电子基(F, Cl, Br, NO₂ 等)的产率高于带有给电子基(CH₃, CH₃O, HO 等)的产率, 说明电子效应对反应有一定的影响. 值得注意的是, 在芳醛邻位含有大的位阻基团(NO₂, Br 等), 也能得到较好的产率(Entries 8, 9). 稠环和杂环醛参与

反应时, 反应也能得到很好的产率(表 2, Entries 18~20), 但要低于芳香醛的产率. 另外, 我们也考察了正丙醛、正丁醛及环己基甲醛等脂肪醛, 也能得到中等偏上的产率(表 2, Entries 21~23). 因此, 所得到的催化体系对各种醛类有很好的兼容性.

1.3 催化剂的循环利用性

均相催化剂的可循环利用性不仅是判定催化性能的重要指标, 而且是绿色化学的一个重要理念^[17]. 以 **L3**/Mn(OAc)₂ 作为催化剂, 在最优条件下对模板反应进行催化循环利用实验. 通过薄层色谱(TLC)跟踪, 待反应完成后加入乙酸乙酯(3 mL×3)萃取有机相, 水相部分通过离心分离出催化剂, 用乙醇洗涤干燥后直接用于下次催化反应. 催化剂重复使用 5 次后, 反应依然能得到很好的催化效果(图 1).

表 2 **L3**/Mn(OAc)₂ 催化合成氧杂蒽衍生物^a
Table 2 **L3**/Mn(OAc)₂ catalyzed synthesis of xanthene derivatives



Entry	R ¹	Product	Yield ^b /%	m.p./°C		Ref.
				Found	Reported	
1	C ₆ H ₅	4a	95	151~152	147~149	[19]
2	4-ClC ₆ H ₄	4b	93	182~184	179~181	[19]
3	4-FC ₆ H ₄	4c	95	183~185	185~186	[21]
4	4-BrC ₆ H ₄	4d	92	187~188	187~189	[21]
5	4-O ₂ NC ₆ H ₄	4e	94	176~178	175~177	[19]
6	4-H ₃ CC ₆ H ₄	4f	92	173~175	172~174	[19]
7	2-ClC ₆ H ₄	4g	92	178~179	177~179	[19]
8	2-BrC ₆ H ₄	4h	90	173~175	171~172	[20]
9	2-O ₂ NC ₆ H ₄	4i	94	225~227	221~223	[19]
10	3-ClC ₆ H ₄	4j	94	171~173	173~174	[21]
11	3-H ₃ CC ₆ H ₄	4k	91	179~181	181~182	[20]
12	3-H ₃ COC ₆ H ₄	4l	88	201~203	204~206	[22]
13	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	4m	96	180~182	178~180	[19]
14	2,3-Cl ₂ C ₆ H ₃	4n	94	223~224	225~227	[20]
15	2-HOC ₆ H ₄	4o	90	221~223	223~224	[22]
16	5-Br-2-HOC ₆ H ₃	4p	92	280~282	266~268	[25]
17	5-O ₂ N-2-HOC ₆ H ₃	4q	89	264~265	263~265	[25]
18	1-Naphthyl	4r	92	194~196	191~193	[21]
19	2-Naphthyl	4s	91	232~234	235~237	[21]
20		4t	90	>300	—	—
21	<i>n</i> -Propyl	4u	88	Oil	Oil	[23]
22	<i>n</i> -Butyl	4v	90	Oil	Oil	[24]
23	Cyclohexyl	4w	87	Oil	Oil	[22]

^a Reaction conditions: aldehydes (0.11 mmol), dimedone (0.10 mmol), 2-naphthol (0.10 mmol) and **L3** (0.005 g)/Mn(OAc)₂ (5 mol%) in water at reflux for 6 h.

^b Isolated yield.

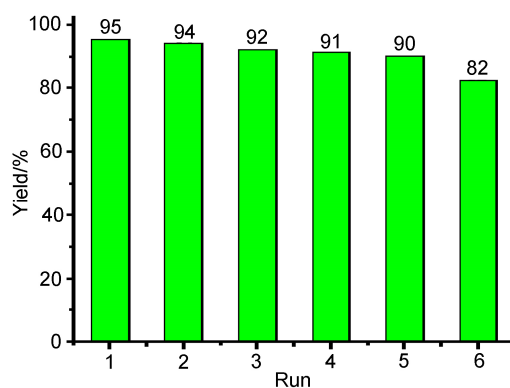


图1 催化剂 L3/Mn(OAc)_2 的循环利用
Figure 1 Reusability of the catalyst L3/Mn(OAc)_2

而对于催化剂使用多次后反应产率的降低, 通过比表面积测试仪(BET)测试催化剂参与反应前后数据对比(表3), 在反应前后比表面积明显降低, 因为催化剂相对较小的部分孔径被堵塞, 平均孔径变大. 所以导致催化剂的催化效率降低.

表3 催化剂 L3/Mn(OAc)_2 催化循环前后的 BET 测试

Table 3 BET test before and after the used catalyst L3/Mn(OAc)_2

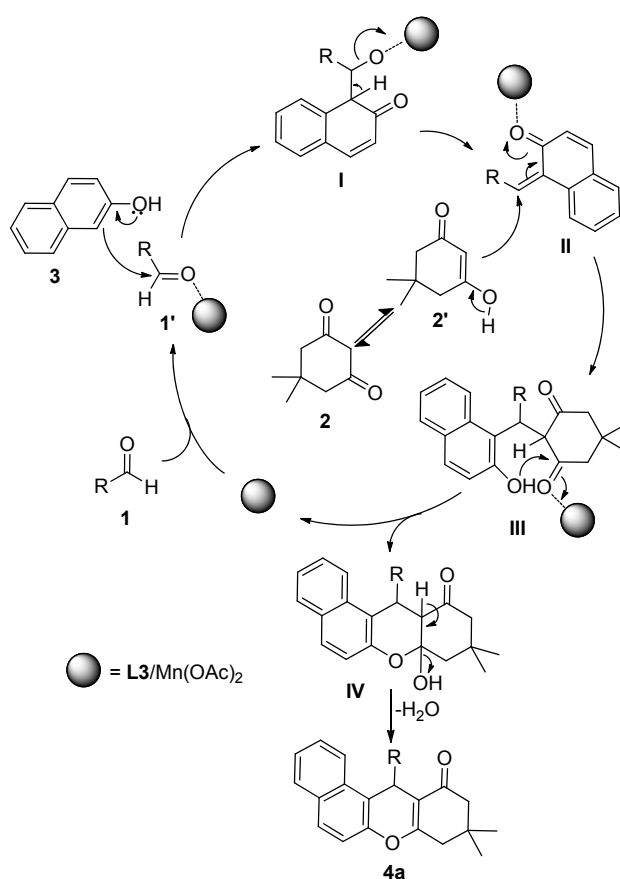
Entry	Catalyst	Surface area/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Mean pore size/ nm
1	$\text{L3} + \text{Mn(OAc)}_2$	170.59049	3.61148
2	Used L3/Mn(OAc)_2	95.40932	4.08279

1.4 反应机理

根据文献[18]报道, 可能的反应机理如 Scheme 1 所示. 首先, L3/Mn(OAc)_2 活化醛 **1** 上的羰基形成 **1'**, **1'** 被亲核试剂 2-萘酚(**3**)进攻, 通过亲核加成生成中间体 **I**, **I** 进一步转换为迈克受体 **II**. 5,5-二甲基-1,3-环己二酮(**2**)的烯醇式 **2'** 和中间体 **II** 发生迈克加成得到 **III**, 由 **III** 经分子内环化得到 **IV**. 最后, **IV** 通过脱去一分子水得到产物 **4a**.

2 结论

开发了一种简单、绿色、高效地合成氧杂蒽衍生物的方法. 通过介孔分子筛 MCM-41 固载席夫碱和 Mn(OAc)_2 , 在水相中共催化以醛、5,5-二甲基-1,3-环己二酮和 2-萘酚为底物合成氧杂蒽衍生物. 反应具有操作简单、底物的普适性好及产率较高等优点. 通过实验可以看出催化剂的特殊孔道结构有利于反应的进行. 并且催化剂循环利用 5 次后, 依然得到高达 82% 的产率, 而且易于放大制备克级反应. 综上可知, 此方法展现了很好的应用前景.



图式1 L3/Mn(OAc)_2 催化合成氧杂蒽衍生物可能的机理
Scheme 1 Plausible reaction mechanism for synthesis of xan-thene derivatives with L3/Mn(OAc)_2

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

核磁共振谱用 Varian inova-400 型核磁共振仪 (CDCl_3 为溶剂, 内标 TMS); RV10 型旋转蒸发仪; X-4 数字显微熔点测试仪; ZF-2 型紫外仪; BRUKER EQUINX55 红外光谱仪; EX-1000 X 射线衍射仪; S4700 透射电镜扫描仪; SU8010 扫描电子显微镜; Ultimate 3000/Q-Exactive 质谱仪; 柱层层析硅胶(400 目); GF₂₅₄ 高效薄层层析板. 石油醚(b.p. 60~90 °C)和乙酸乙酯为分析纯, 所有实验室药品均为市售分析纯试剂, 除苯甲醛经过重蒸处理外其他试剂均未进行纯化处理.

3.2 目标化合物的合成

以化合物 **4a** 的合成为例, 于反应管中加入苯甲醛 (0.11 mmol)、5,5-二甲基-1,3-环己二酮 (0.1 mmol)、2-萘酚 (0.1 mmol)、介孔分子筛 MCM-41 固载席夫碱配体 **L3** (0.005 g) 和 Mn(OAc)_2 (5 mol%), H_2O (0.5 mL), 在 100 °C 回流反应 6 h, TLC 检测反应. 待反应完毕, 加入乙酸乙酯 (3 mL × 3) 萃取, 无水硫酸钠干燥, 减压浓缩得

到粗品, 通过柱层析[*V*(乙酸乙酯):*V*(石油醚)=1:50]分离纯化得到目标化合物 **4a**。

9,9-二甲基-12-苯基-8,9,10,12-四氢-11*H*-苯并吡喃-11-酮(**4a**): 白色固体, 产率 95%。m.p. 151~152 °C (lit.^[19] m.p. 147~149 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.00 (d, *J*=8.4 Hz, 1H), 7.82~7.73 (m, 2H), 7.46~7.30 (m, 5H), 7.21~7.13 (m, 2H), 7.09~7.01 (m, 1H), 5.71 (s, 1H), 2.57 (s, 2H), 2.28 (dd, *J*=7.1, 16.3 Hz, 2H), 1.12 (s, 3H), 0.96 (s, 3H)。

9,9-二甲基-12-对氯苯基-8,9,10,12-四氢-11*H*-苯并吡喃-11-酮(**4b**): 白色固体, 产率 93%。m.p. 182~184 °C (lit.^[19] m.p. 179~181 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.91 (d, *J*=8.4 Hz, 1H), 7.82~7.76 (m, 2H), 7.47~7.42 (m, 1H), 7.41~7.36 (m, 1H), 7.33 (d, *J*=8.9 Hz, 1H), 7.30~7.25 (m, 2H), 7.18~7.11 (m, 2H), 5.69 (s, 1H), 2.57 (s, 2H), 2.28 (dd, *J*=8.5, 16.3 Hz, 2H), 1.13 (s, 3H), 0.97 (s, 3H)。

9,9-二甲基-12-对氟苯基-8,9,10,12-四氢-11*H*-苯并吡喃-11-酮(**4c**): 白色固体, 产率 95%。m.p. 183~185 °C (lit.^[21] m.p. 185~186 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.95 (d, *J*=8.5 Hz, 1H), 7.78 (t, *J*=8.6 Hz, 2H), 7.47~7.36 (m, 2H), 7.36~7.30 (m, 3H), 6.91~6.84 (m, 2H), 5.72 (s, 1H), 2.57 (s, 2H), 2.29 (dd, *J*=36.1, 16.3 Hz, 2H), 1.13 (s, 3H), 0.97 (s, 3H)。

9,9-二甲基-12-对溴苯基-8,9,10,12-四氢-11*H*-苯并吡喃-11-酮(**4d**): 白色固体, 产率 92%。m.p. 187~188 °C (lit.^[21] m.p. 187~189 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.91 (d, *J*=8.3 Hz, 1H), 7.82~7.74 (m, 2H), 7.47~7.36 (m, 2H), 7.35~7.27 (m, 3H), 7.25~7.19 (m, 2H), 5.68 (s, 1H), 2.57 (s, 2H), 2.28 (dd, *J*=8.6, 16.5 Hz, 2H), 1.13 (s, 3H), 0.97 (s, 3H)。

9,9-二甲基-12-对硝基苯基-8,9,10,12-四氢-11*H*-苯并吡喃-11-酮(**4e**): 白色固体, 产率 94%。m.p. 176~178 °C (lit.^[19] m.p. 175~177 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.07~8.00 (m, 2H), 7.86~7.79 (m, 3H), 7.54~7.49 (m, 2H), 7.48~7.38 (m, 2H), 7.36 (d, *J*=9.0 Hz, 1H), 5.82 (s, 1H), 2.66~2.53 (m, 2H), 2.29 (dd, *J*=35.9, 16.3 Hz, 2H), 1.14 (s, 3H), 0.95 (s, 3H)。

9,9-二甲基-12-对甲基苯基-8,9,10,12-四氢-11*H*-苯并吡喃-11-酮(**4f**): 白色固体, 产率 92%。m.p. 173~175 °C (lit.^[19] m.p. 172~174 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.03 (d, *J*=8.5 Hz, 1H), 7.82~7.72 (m, 2H), 7.47~7.41 (m, 1H), 7.40~7.31 (m, 2H), 7.30~7.22 (m, 2H), 6.99 (d, *J*=7.9 Hz, 2H), 5.70 (s, 1H), 2.57 (s, 2H), 2.29 (dd, *J*=36.1, 16.3 Hz, 2H), 2.21 (s, 3H), 1.12 (s, 3H),

0.99 (s, 3H)。

9,9-二甲基-12-邻氯苯基-8,9,10,12-四氢-11*H*-苯并吡喃-11-酮(**4g**): 白色固体, 产率 92%。m.p. 178~179 °C (lit.^[19] m.p. 177~179 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.23 (d, *J*=8.5 Hz, 1H), 7.79~7.72 (m, 2H), 7.50~7.45 (m, 1H), 7.41~7.35 (m, 1H), 7.31~7.24 (m, 3H), 7.08~7.03 (m, 1H), 7.02~6.96 (m, 1H), 6.00 (s, 1H), 2.60 (d, *J*=0.9 Hz, 2H), 2.27 (dd, *J*=36.4, 16.3 Hz, 2H), 1.13 (s, 3H), 1.00 (s, 3H)。

9,9-二甲基-12-邻溴苯基-8,9,10,12-四氢-11*H*-苯并吡喃-11-酮(**4h**): 白色固体, 产率 90%。m.p. 173~175 °C (lit.^[20] m.p. 171~172 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.38~8.27 (m, 1H), 7.79~7.73 (m, 2H), 7.53~7.45 (m, 2H), 7.42~7.35 (m, 1H), 7.32~7.18 (m, 2H), 7.12~7.05 (m, 1H), 6.93~6.87 (m, 1H), 5.97 (s, 1H), 2.61 (s, 2H), 2.28 (dd, *J*=36.2, 16.2 Hz, 2H), 1.14 (s, 3H), 1.00 (s, 3H)。

9,9-二甲基-12-邻硝基苯基-8,9,10,12-四氢-11*H*-苯并吡喃-11-酮(**4i**): 黄色固体, 产率 94%。m.p. 225~227 °C (lit.^[19] m.p. 221~223 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.56 (d, *J*=8.5 Hz, 1H), 7.87~7.77 (m, 3H), 7.50~7.38 (m, 2H), 7.33 (d, *J*=8.9 Hz, 1H), 7.28~7.15 (m, 2H), 7.06 (dd, *J*=7.8, 1.5 Hz, 1H), 6.59 (s, 1H), 2.62~2.48 (m, 2H), 2.29~2.13 (m, 2H), 1.09 (s, 3H), 0.87 (s, 3H)。

9,9-二甲基-12-间氯苯基-8,9,10,12-四氢-11*H*-苯并吡喃-11-酮(**4j**): 白色固体, 产率 94%。m.p. 171~173 °C (lit.^[21] m.p. 173~174 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.92 (d, *J*=8.5 Hz, 1H), 7.81~7.75 (m, 2H), 7.48~7.42 (m, 1H), 7.41~7.36 (m, 1H), 7.33 (d, *J*=8.9 Hz, 1H), 7.31~7.24 (m, 2H), 7.15~7.08 (m, 1H), 7.03~7.01 (m, 1H), 5.69 (s, 1H), 2.60~2.50 (m, 2H), 2.35~2.20 (m, 2H), 1.11 (s, 3H), 0.97 (s, 3H)。

9,9-二甲基-12-间甲基苯基-8,9,10,12-四氢-11*H*-苯并吡喃-11-酮(**4k**): 白色固体, 产率 91%。m.p. 179~181 °C (lit.^[20] m.p. 181~182 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.07~8.02 (m, 1H), 7.81~7.74 (m, 2H), 7.47~7.42 (m, 1H), 7.41~7.32 (m, 2H), 7.19~7.13 (m, 2H), 7.07 (t, *J*=7.6 Hz, 1H), 6.90~6.85 (m, 1H), 5.70 (s, 1H), 2.63~2.52 (m, 2H), 2.35~2.27 (m, 2H), 2.25 (s, 3H), 1.13 (s, 3H), 0.99 (s, 3H)。

9,9-二甲基-12-间甲氧基苯基-8,9,10,12-四氢-11*H*-苯并吡喃-11-酮(**4l**): 白色固体, 产率 88%。m.p. 201~203 °C (lit.^[22] m.p. 204~206 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.02 (d, *J*=8.3 Hz, 1H), 7.78 (dd, *J*=12.6, 4.7

Hz, 2H), 7.47~7.42 (m, 1H), 7.41~7.35 (m, 1H), 7.33 (d, $J=8.9$ Hz, 1H), 7.12~7.08 (m, 1H), 6.98~6.90 (m, 2H), 6.61 (dd, $J=8.2, 2.6$ Hz, 1H), 5.71 (s, 1H), 3.72 (s, 3H), 2.57 (s, 2H), 2.37~2.23 (m, 2H), 1.12 (s, 3H), 0.99 (s, 3H).

9,9-二甲基-12-(2,4-二氯苯基)-8,9,10,12-四氢-11*H*-苯并吡喃-11-酮(**4m**): 橙色固体, 产率 96%. m.p. 180~182 °C (lit.^[19] m.p. 178~180 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 8.13 (d, $J=8.6$ Hz, 1H), 7.81~7.75 (m, 2H), 7.52~7.46 (m, 1H), 7.43~7.38 (m, 1H), 7.31~7.27 (m, 2H), 7.25~7.19 (d, $J=8$ Hz, 1H), 7.05 (dd, $J=8.4, 2.1$ Hz, 1H), 5.95 (s, 1H), 2.68~2.55 (m, 2H), 2.28 (dd, $J=37.6, 16.3$ Hz, 2H), 1.15 (s, 3H), 1.01 (s, 3H).

9,9-二甲基-12-(2,3-二氯苯基)-8,9,10,12-四氢-11*H*-苯并吡喃-11-酮(**4n**): 白色固体, 产率 94%. m.p. 223~224 °C (lit.^[20] m.p. 225~227 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 8.15 (d, $J=8.5$ Hz, 1H), 7.80~7.74 (m, 2H), 7.52~7.47 (m, 1H), 7.42~7.37 (m, 1H), 7.30 (d, $J=8.9$ Hz, 1H), 7.21~7.19 (m, 1H), 7.03~6.98 (m, 1H), 6.05 (s, 1H), 2.61 (s, 2H), 2.36~2.22 (m, 2H), 1.14 (s, 3H), 1.01 (s, 3H).

9,9-二甲基-12-邻羟基苯基-8,9,10,12-四氢-11*H*-苯并吡喃-11-酮(**4o**): 白色固体, 产率 90%. m.p. 221~223 °C (lit.^[22] m.p. 223~224 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 9.26 (s, 1H), 7.81~7.76 (m, 2H), 7.68 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.43~7.37 (m, 2H), 7.35~7.32 (m, 1H), 7.03~6.98 (m, 2H), 6.65~6.59 (m, 2H), 5.77 (s, 1H), 2.61 (s, 2H), 2.45~2.32 (m, 2H), 1.15 (s, 3H), 1.00 (s, 3H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ : 200.61 (s), 166.80 (s), 152.84 (s), 147.81 (s), 132.68 (s), 131.51 (s), 131.08 (s), 129.08 (s), 128.73 (s), 128.21 (s), 127.87 (s), 127.51 (s), 125.24 (s), 123.44 (s), 121.51 (s), 118.81 (s), 117.46 (s), 116.54 (s), 113.90 (s), 50.24 (s), 41.58 (s), 32.40 (s), 29.03 (s), 27.99 (s), 27.24 (s).

9,9-二甲基-12-(2-羟基-5-溴)-苯基-8,9,10,12-四氢-11*H*-苯并吡喃-11-酮(**4p**): 黄色固体, 产率 92%. m.p. 280~282 °C (lit.^[25] m.p. 266~268 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 9.35 (s, 1H), 7.84~7.78 (m, 2H), 7.64~7.60 (m, 1H), 7.46~7.38 (m, 2H), 7.35 (d, $J=8.9$ Hz, 1H), 7.10 (dd, $J=8.6, 2.5$ Hz, 1H), 6.91 (d, $J=8.6$ Hz, 1H), 6.66 (d, $J=2.4$ Hz, 1H), 5.73 (s, 1H), 2.70~2.57 (m, 2H), 2.45~2.34 (m, 2H), 1.15 (s, 3H), 1.03 (s, 3H).

9,9-二甲基-12-(2-羟基-5-硝基)-苯基-8,9,10,12-四氢-11*H*-苯并吡喃-11-酮(**4q**): 白色固体, 产率 89%. m.p. 264~265 °C (lit.^[25] m.p. 263~265 °C); ¹H NMR (400

MHz, CDCl₃) δ : 10.43 (s, 1H), 7.92 (dd, $J=8.9, 2.8$ Hz, 1H), 7.88~7.78 (m, 2H), 7.53~7.48 (m, 1H), 7.46 (d, $J=2.8$ Hz, 1H), 7.44~7.37 (m, 3H), 7.09 (d, $J=8.9$ Hz, 1H), 5.76 (s, 1H), 2.73~2.61 (m, 2H), 2.50~2.36 (m, 2H), 1.17 (s, 3H), 1.01 (s, 3H).

9,9-二甲基-12-(1-萘)-8,9,10,12-四氢-11*H*-苯并吡喃-11-酮(**4r**): 黄色固体, 产率 92%. m.p. 194~196 °C (lit.^[21] m.p. 191~193 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 9.23 (s, 1H), 7.93 (d, $J=8.3$ Hz, 1H), 7.85~7.71 (m, 4H), 7.60 (d, $J=8.9$ Hz, 1H), 7.57~7.51 (m, 1H), 7.43~7.21 (m, 5H), 6.47 (s, 1H), 2.63 (s, 2H), 2.25 (dd, $J=36.1, 16.4$ Hz, 2H), 1.13 (s, 3H), 0.95 (s, 3H).

9,9-二甲基-12-(2-萘)-8,9,10,12-四氢-11*H*-苯并吡喃-11-酮(**4s**): 白色固体, 产率 91%. m.p. 232~234 °C (lit.^[21] m.p. 235~237 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 8.07 (d, $J=8.5$ Hz, 1H), 7.85 (d, $J=1.4$ Hz, 1H), 7.82~7.75 (m, 3H), 7.72~7.64 (m, 2H), 7.49 (dd, $J=8.5, 1.8$ Hz, 1H), 7.45~7.33 (m, 5H), 5.91 (s, 1H), 2.60 (s, 2H), 2.28 (dd, $J=36.1, 16.4$ Hz, 2H), 1.13 (s, 3H), 0.94 (s, 3H).

9,9-二甲基-12-(2-(5-(4-硝基苯基))呋喃)-8,9,10,12-四氢-11*H*-苯并吡喃-11-酮(**4t**): 红色固体, 产率 90%. m.p. >300 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 8.22 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 8.17~8.10 (m, 2H), 7.86~7.78 (m, 2H), 7.60~7.51 (m, 3H), 7.48~7.43 (m, 1H), 7.33 (d, $J=8.9$ Hz, 1H), 6.65 (d, $J=3.4$ Hz, 1H), 6.21 (dd, $J=3.4, 0.5$ Hz, 1H), 5.93 (s, 1H), 2.65 (s, 2H), 2.39 (s, 2H), 1.18 (s, 3H), 1.11 (s, 3H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ : 196.63 (s), 171.11 (s), 165.85 (s), 158.04 (s), 150.21 (s), 147.91 (s), 145.94 (s), 136.39 (s), 131.36 (s), 129.25 (s), 128.52 (s), 127.11 (s), 125.15 (s), 124.17 (s), 123.26 (d, $J=11.7$ Hz), 117.19 (s), 114.56 (s), 110.48 (s), 110.02 (s), 109.20 (s), 60.36 (s), 50.82 (s), 41.48 (s), 32.30 (s), 29.40 (s), 28.46 (s), 27.11 (s), 21.02 (s), 14.17 (s); HRMS (ESI) calcd for C₂₉H₂₃NO₅ [M+Na]⁺ 488.14684, found 488.14633.

9,9-二甲基-12-乙基-8,9,10,12-四氢-11*H*-苯并吡喃-11-酮(**4u**)^[23]: 黄色油状, 产率 88%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 8.11 (d, $J=8.5$ Hz, 1H), 7.86~7.79 (m, 1H), 7.70 (d, $J=8.9$ Hz, 1H), 7.58~7.51 (m, 1H), 7.47~7.40 (m, 1H), 7.20 (d, $J=8.9$ Hz, 1H), 4.73 (m, 1H), 2.60~2.47 (m, 2H), 2.42~2.31 (m, 2H), 1.82~1.70 (m, 2H), 1.19 (s, 3H), 1.15 (s, 3H), 0.79~0.67 (m, 3H).

9,9-二甲基-12-丙基-8,9,10,12-四氢-11*H*-苯并吡喃-11-酮(**4v**)^[24]: 黄色油状, 产率 90%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 8.09 (d, $J=8.5$ Hz, 1H), 7.84~7.79 (m, 1H), 7.69 (d, $J=8.9$ Hz, 1H), 7.56~7.50 (m, 1H), 7.46~7.40

(m, 1H), 7.19 (d, $J=8.9$ Hz, 1H), 4.74 (t, $J=4.3$ Hz, 1H), 2.60~2.48 (m, 2H), 2.41~2.31 (m, 2H), 1.90~1.81 (m, 2H), 1.31~1.22 (m, 2H), 1.20 (s, 3H), 1.15 (s, 3H), 0.61 (t, $J=7.5$ Hz, 3H).

9,9-二甲基-12-环己基-8,9,10,12-四氢-11H-苯并吡喃-11-酮(**4w**)^[22]: 黄色油状, 产率 87%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 8.12 (t, $J=7.7$ Hz, 1H), 7.81 (t, $J=7.7$ Hz, 1H), 7.73~7.67 (m, 1H), 7.57~7.49 (m, 1H), 7.46~7.40 (m, 1H), 7.25~7.19 (m, 1H), 5.21~4.62 (m, 1H), 2.64~2.48 (m, 2H), 2.43~2.26 (m, 2H), 2.00~1.38 (m, 8H), 1.26 (m, 3H), 1.14 (m, 3H), 1.00~0.84 (m, 3H).

3.3 催化剂的合成及数据表征

MCM-41 介孔分子筛的改性参见文献[26]. 取 MCM-41 (**L1**)介孔分子筛(Tansoole XF NANO, INC)与 6 mL 氨丙基三乙氧基硅烷在甲苯中 N₂ 保护下反应得到改性分子筛(**L2**) 1.2 g, 干燥后取 1 g 改性分子筛(**L2**)加入到 100 mL 三颈瓶中, 然后加入 5 mmol 2-苯基-1,2,3-三唑基或喹啉-2-甲醛, 在 N₂ 环境下加入 40 mL 甲苯, 滴加 0.4 mL Et₃N, 70 °C 回流搅拌反应 24 h. 溶液冷却至室温, 过滤, 将过滤后产物用乙醚和二氯甲烷分别洗涤 3 次, 产品烘干分别得灰白色粉末状固体 **L3** 和 **L4** 各 1.1 g.

辅助材料(Supporting Information) 化合物 **4a**~**4w** 的核磁共振氢谱、碳谱图或质谱以及催化剂的数据表征. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- Poupelin, J. P.; Saint-Rut, G.; Fussard-Blanpin, O.; Narcisse, G.; Uchida-Ernouf, G.; Lakroix, R. *J. Med. Chem.* **1978**, *13*, 67.
- El-Brashy, M. A.; Metwally, M. E.; El-Sepai, F. A. *Farmaco* **2004**, *59*, 809.
- Madhav, J. V.; Reddy, Y. T.; Reddy, P. N.; Reddy, M. N.; Kuarm, S.; Crooks, P. A.; Rajitha, B. *J. Mol. Catal. A* **2009**, *304*, 85.
- Adachi, K.; Watanabe, K.; Yamazaki, S. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 13046.
- Klimtchuk, E.; Rodgers, M. A. J.; Neckers, D. C. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 9817.
- (a) Niu, G.-L.; Liu, W. M.-B.; Zhou, J.; Xiao, H.-Y.; Wu, J.-S.; Ge, J.-C.; Wang, P.-F. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 7393.
(b) Kamino, S.; Murakami, M.; Tanioka, M.; Shirasaki, Y.; Watanabe, K.; Horigome, J.; Ooyama, Y.; Enomoto, S. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 258.
(c) Katori, A.; Azuma, E.; Ishimura, H.; Kuramochi, K.; Tsubaki, K. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 4603.
- (a) Sun, X.-J.; Zhou, J.-F.; Zhao, P.-S. *Synth. Commun.* **2012**, *42*, 1542.
(b) Liang, X.-T.; Ge, D.-L.; Qi, J.-X.; Lu, Y.-H. *Acta Pharm. Sin.* **1982**, *17*, 588 (in Chinese).
(梁晓天, 葛大伦, 祁建新, 卢玉华, 药学报, **1982**, *17*, 588.)
- (a) Huang, H.; Yao, Y.; Lin, Q.; Zhao, J.; Hua, C.; Gou, X. *Russ. J. Gen. Chem.* **2016**, *86*, 934.
(b) Maleki, A.; Aghaei, M.; Ghamari, N. *Appl. Organomet. Chem.* **2016**, *30*, 939.
(c) Zhou, B.-D.; Fang, Y.-Y.; Chen, Y.-L.; Lin, S.-F.; Lü, N. *J. Putian Univ.* **2016**, *23*, 31 (in Chinese).
(周北斗, 方圆圆, 陈玉丽, 林淑凤, 吕楠, 莆田学院学报, **2016**, *23*, 31.)
- Tabatabaeian, K.; Khorshidi, A.; Mamaghani, M.; Dadashi, A.; Jalali, M. K. *Can. J. Chem.* **2011**, *89*, 623.
- L, C.-J. *Organic Reactions in Aqueous Media*, Ed.: Chan, T. H., Wiley-Interscience, Hoboken, **1997**, p. 216.
- (a) Luo, F.-H.; Long, Y.; Li, Z.-K.; Zhou, X.-G. *Acta Chim. Sinica* **2016**, *74*, 805 (in Chinese).
(罗飞华, 龙洋, 李正凯, 周向葛, 化学学报, **2016**, *74*, 805.)
(b) Yang, J.; Fu, T.; Long, Y.; Zhou, X.-G. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, *37*, 1111 (in Chinese).
(杨军, 付婷, 龙洋, 周向葛, 有机化学, **2017**, *37*, 1111.)
- Ostafin, A.; Landefester, K. *Boston: Artech House* **2009**, *1*, 78.
- (a) An, J.-H.; Cheng, T.-Y.; Xiong, X.; Wu, L.; Han, B.; Liu, G.-H. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 5714.
(b) Chermahini, A. N.; Azadi, M.; Tafakori, E.; Teimouri, A.; Sabzalilian, M. *J. Porous Mater.* **2016**, *23*, 441.
(c) Wang, S.-S.; He, J.; An, Z. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 8882.
- (a) Wang, Y.; Liang, M.-X.; Fang, J.-S.; Fu, J.; Chen, X.-C. *Chemosphere* **2017**, *182*, 468.
(b) Ding, L.-H.; Li, L.; Chen, Y.; Hong, J.; Wang, L.; Hou, J.; Wang, H.-D. *Chin. J. Synth. Chem.* **2015**, *23*, 300 (in Chinese).
(丁力浩, 李雷, 陈勇, 洪杰, 王亮, 侯杰, 汪海东, 合成化学, **2015**, *23*, 300.)
- (a) Peter, C.; Derible, A.; Parmentier, J.; Drian, C.-L.; Becht, J.-M. *New J. Chem.* **2017**, *41*, 4931.
(b) Khanmoradi, M.; Nikoosaz, M. *Catal. Lett.* **2017**, *147*, 1114.
- Biradar, A.-V.; Patil, V.-S.; Chandra, P.; Doke, D.-S.; Asefa, T. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 8496.
- Anastas, P. T. *Green Chemistry: Theory and Practice*, Ed.: Warner, J. C., Oxford University Press, New York, **2000**, pp. 19758~19771.
- Zhang, Q.; Su, H.; Luo, J.; Wei, Y.-Y. *Green Chem.* **2012**, *14*, 201.
- Fatma, S.; Singh, P. K.; Ankit, P. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 6732.
- Shaterian, H. R.; Mohammadnia, M. *Res. Chem. Intermed.* **2012**, *39*, 4221.
- Taghavi, F.; Gholizadeh, M.; Saljooghi, A. S.; Ramezani, M. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 87082.
- Rama, V.; Kanagaraj, K.; Pitchumani, K. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 1018.
- Li, J.-J.; Tang, W.-Y.; Lu, L.-M.; Su, W.-K. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 7117.
- Wang, H.-J.; Ren, X.-Q.; Zhang, Y.-Y.; Zhang, Z.-H. *J. Braz. Chem. Soc.* **2009**, *20*, 1939.
- Nandi, G. C.; Samai, S.; Kumar, R.; Singh, M. S. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 7129.
- Fu, Y.-H.; Shi, H.-L.; Zhou, G.-P.; Hui, Y.-H.; Xie, Z.-F. *Chin. J. Appl. Chem.* **2015**, *32*, 1260 (in Chinese).
(付亚红, 师红丽, 周广鹏, 惠永海, 解正峰, 应用化学, **2015**, *32*, 1260.)

(Cheng, F.)