乙腈(丙酮) α -C 嵌入合成 2-取代环戊烯并[c]色烯衍生物

钱宇亮 许 岚 童义涵 刘天悻
夏盈盈 胡顶茂 荣良策*

(江苏师范大学化学与材料科学学院 江苏徐州 221116)

摘要 报道了氧联 1,7-烯炔与乙腈、丙酮通过 α -C 嵌入方式合成 2-取代环戊烯并[c]色烯衍生物. 本反应具有底物范围广、基团兼容性好及产率良好等优点. 研究表明这是一个自由基反应过程, 也是构建含氧杂环一个有效的方法. 产物 2-氰基-3a,8-二甲基-1-对氟苯基-2,3,3a,4-四氢环戊烯并[c]色烯(**3am**)的晶体衍射分析进一步确定了产物的结构.

关键词 自由基反应; 氧联 1,7-烯炔; 色烯; 溴化亚铜

Synthesis of 2-Substituted Cyclopenta[c]chromene Derivatives by α -C Insertion of Acetonitrile (Acetone)

Qian, Yuliang Xu, Lan Tong, Yihan Liu, Tianyi
Xia, Yingying Hu, Dingmao Rong, Liangce*

(School of Chemistry and Materials Science, Jiangsu Normal University, Xuzhou, Jiangsu 221116)

Abstract The efficient synthesis of 2-substituted cyclopenta[c]chromene derivatives was realized by α -C insertion of acetonitrile (acetone) with oxygen-linked 1,7-enynes catalyzed by cuprous bromide. The advantages of this reaction were wide range of substrates, high compatibility of functional groups and good yield. The results showed that this was a radical reaction process, and it was also an effective way to construct oxygen-containing heterocycles. The X-ray diffraction analysis of 1-(4-fluorophenyl)-3a,8-dimethyl-2,3,3a,4-tetrahydrocyclopenta[c]chromene-2-carbonitrile (**3am**) further confirmed the structure of the product.

Keywords radical reaction; oxygen-linked 1,7-enyne; chromene; CuBr

色烯是一类重要的含氧杂环化合物, 其骨架广泛存在于天然产物和具有生物活性的药物分子中, 也是合成产物的重要母核结构. 研究表明, 这类化合物具有很多重要的生物活性, 如抗菌^[1]、抗炎^[2]、抗肿瘤^[3]、抗凝血^[4]和抗艾滋病病毒(HIV)^[5]等. 目前合成色烯的方法很多, 例如 Shi 等^[6-7]报道了以水杨醛、氰乙酸乙酯和 3-甲基-1-苯基-5-氨基吡啶的三组分合成色烯衍生物及其他一系列合成色烯衍生物的方法; Jin 等^[8]报道了可见光条件下钌催化色烯衍生物的合成研究; Zhang 等^[9]以茛内酐与 4-羟基香豆素在 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮中加热反应得到了色烯衍生物; Wang 等^[10]报道了芳醛、2-氰甲基苯并咪唑和达米酮的三组分串联反应合成苯并[d]咪

唑色烯衍生物; Yue 等^[11]以 2-(4-二丁基氨基-2-羟基苯甲酰基)苯甲酸或 2-(4-二乙基氨基-2-羟基苯甲酰基)苯甲酸和吡啶酮为原料, 通过 Knoevenagel 缩合和脱水反应获得色烯化合物; Wu 等^[12]以取代水杨醛、丙二腈和取代 2-巯基咪唑的多组分反应合成了色烯衍生物. 经过考察可以发现, 这些已报道色烯衍生物的合成方法多为常规条件下反应, 且反应试剂和反应类型基本相似. 因此, 开发新的反应底物和新的反应方式构建色烯结构的化合物依然具有合成意义.

1,*n*-烯炔是构建环状化合物的重要底物, 而 1,*n*-烯炔的结构是决定合成的是碳环还是杂环类型的化合物^[13-15]. 近年来, 氮联 1,7-烯炔自由基环化反应是获得

* Corresponding author. E-mail: lcrong@jsnu.edu.cn

Received July 19, 2021; revised September 5, 2021; published online September 14, 2021.

Project supported by the Natural Science Foundation of the Jiangsu Higher Education Institutions (No. 18KJA150004), the Undergraduate Innovation and Entrepreneurship Training Program, and the Brand Major of Universities in Jiangsu Province.

江苏省高校自然科学研究项目(No.18KJA150004)、大学生创新创业训练计划和江苏省高校品牌专业建设工程资助项目.

含氮杂环化合物的重要反应方式, 已报道了很多成功反应^[16-18]. 然而, 氧联 1,7-烯炔环化反应则很少被报道^[19], 有的仅仅是一个反应间杂在氮联 1,7-烯炔反应中^[20]. 我们最近报道了氧联 1,7-烯炔与硫代磷酸酯高化学选择性地合成了 (*E*)-式色烯衍生物^[21a]以及具有活性亚甲基的丙二腈等试剂通过 [2+2+1] 反应方式得到稠环色烯衍生物^[21b]. 本工作中, 我们将研究氧联 1,7-烯炔与乙腈、丙酮等具有 α -甲基的试剂通过 α -碳嵌入方式合成稠环色烯衍生物.

1 结果与讨论

以 1,7-烯炔(**1a**)与乙腈(**2a**)作为模板反应的底物, 筛选反应的最佳反应条件(表 1). 反应中首先使用不同的铜盐(20 mol%)作为反应催化剂, 3.0 equiv.二叔丁基过氧化物(DTBP)作为氧化剂, 在 120 °C、氮气氛围下反应

表 1 反应条件的优化^a

Table 1 Optimization of the reaction conditions

Entry	Cat.	Oxidant	Temp./°C	Time/h	Yield ^b /%
1	CuCl	DTBP	120	8	60
2	Cu ₂ O	DTBP	120	8	59
3	CuBr	DTBP	120	8	65 (<i>dr</i> > 20 : 1)
4	CuI	DTBP	120	8	45
5	CuCl ₂	DTBP	120	8	51
6	Cu(OAc) ₂	DTBP	120	8	48
7	Cu(OTf) ₂	DTBP	120	8	37
8	CuBr	BPO	120	8	43 (<i>dr</i> > 20 : 1)
9	CuBr	TBPB	120	8	51 (<i>dr</i> > 20 : 1)
10	CuBr	K ₂ S ₂ O ₈	120	8	36 (<i>dr</i> > 20 : 1)
11	CuBr	DTBP	120	10	70 (<i>dr</i> > 20 : 1)
12	CuBr	DTBP	120	12	74 (<i>dr</i> > 20 : 1)
13	CuBr	DTBP	120	14	73 (<i>dr</i> > 20 : 1)
14	CuBr	DTBP	130	12	70 (<i>dr</i> > 20 : 1)
15	CuBr	DTBP	140	12	65 (<i>dr</i> > 20 : 1)
16	CuBr	DTBP	100	12	42 (<i>dr</i> > 20 : 1)
17	CuBr	DTBP	90	12	30 (<i>dr</i> > 20 : 1)
18 ^c	CuBr	DTBP	120	12	45 (<i>dr</i> > 20 : 1)
19 ^d	CuBr	DTBP	120	12	53 (<i>dr</i> > 20 : 1)
20 ^e	CuBr	DTBP	120	12	41 (<i>dr</i> > 20 : 1)
21	—	DTBP	120	12	10
22	CuBr	—	120	12	0

^a Reaction conditions: **1a** (0.2 mmol), **2a** (2.0 mL), catalyst (20 mol%), DTBP (3.0 equiv.), reaction at 120 °C for 12 h (monitored by TLC) under nitrogen atmosphere. ^b Isolated yield of product **3aa**. ^c Under the air conditions. ^d DTBP (2.0 equiv.). ^e CuBr (10 mol%). The *dr* value was determined by NMR.

8 h. 结果发现不论是一价的铜试剂(CuCl, CuBr, CuI, Cu₂O), 还是二价的铜盐[CuCl₂, Cu(OAc)₂, Cu(OTf)₂], 反应都可以中等及以上的收率获得目标产物(Entries 1~7), 而 CuBr 催化的反应收率稍高一些(65%), 且具有优秀的 *dr* 值(*dr* > 20 : 1). 随后以 CuBr 作为反应催化剂, 研究不同的氧化剂[过氧化苯甲酰(BPO)、过氧化苯甲酸叔丁酯(TBPB), K₂S₂O₈]对反应的影响. 结果显示, 这些氧化剂对反应皆有促进作用, 但都逊于 DTBP (Entries 8~10). 同时研究了反应时间对反应的影响, 当时间由 8 h 延长到 12 h, 反应的收率可以达到 74%, 而反应时间延长到 14 h, 反应产率变化不大(Entries 11~13). 研究发现反应温度对反应具有明显的影响, 当反应温度提高到 130、140 °C, 反应收率有下降趋势(Entries 14, 15), 而当反应温度降到 100、90 °C 时, 反应产率迅速降低(Entries 16, 17). 如果反应在空气中进行, 反应的收率也明显下降(Entry 18). CuBr 催化剂和 DTBP 氧化剂对反应都有重要的作用, 当它们的用量下降时反应收率降低(Entries 19, 20), 而缺少它们其中任何一种, 反应是不能顺利完成的(Entries 21, 22). 最终确定的反应条件如下: 以 CuBr (20 mol%)为催化剂, DTBP (3.0 equiv.)为氧化剂, 氮气环境下, 1,7-烯炔 **1a** (0.2 mmol)在乙腈(2.0 mL)中于 120 °C 反应 12 h.

在确定反应条件后, 对反应底物的范围进行了考察(表 2). 首先研究了不同结构的氧联 1,7-烯炔与乙腈反应情况. 当 1,7-烯炔的炔端苯环上取代基是给电子基时, 不管是甲基、乙基, 还是正丙基、甲氧基, 反应都以中等及以上的收率获得目标产物, 且具有优秀的 *dr* 值(**3ab**~**3af**). 当苯环上为拉电子的卤原子时, 反应的收率略有下降, 但依然可以获得满意的结果(**3ag**~**3aj**). 随后对酚端苯环上具有甲基的情况进行了研究, 当炔端分别为苯基、4-甲基苯基和 4-氟苯基时, 反应都可以顺利完成(**3ak**~**3am**), 且 **3am** 的晶体衍射分析进一步确认了产物的结构.

随后考察了 1,7-烯炔与具有 α -甲基的丙酮的反应情况, 研究发现反应同样可以顺利地完(表 3). 当 1,7-烯炔上没有任何取代基时, 反应以 78% 的收率获得目标产物(**3ba**). 当 1,7-烯炔的炔端苯环上具有给电子的基团, 如甲基、乙基、丙基、正丁基、甲氧基和乙氧基时, 反应以 56%~78% 的收率获得目标产物, 且具有优秀的 *dr* 值(**3bb**~**3bh**). 1,7-烯炔结构上有氟、氯原子存在时, 反应的收率变化不大(**3bi**~**3bk**). 而烯炔的两个苯环上同时具有甲基和氟原子时, 以 63% 的收率获得产物 **3bl**. 以上的结果说明 1,7-烯炔上的取代基的电子性质对反应影响不大.

表 2 氧联 1,7-烯炔与乙腈的反应结果^a

Table 2 Reaction results of oxygen-linked 1,7-enynes and acetonitrile

^a Unless otherwise indicated, all reactions were carried out with **1** (0.2 mmol) and acetonitrile (2 mL) at 120 °C under N₂ condition. ^b Isolated yield. The *dr* value was determined by NMR.

表 3 氧联 1,7-烯炔与丙酮的反应结果^a

Table 3 Reaction of oxygen-linked 1,7-enynes and acetone

^a Unless otherwise indicated, all reactions were carried out with **1** (0.2 mmol) and acetone (2 mL) at 120 °C under a N₂ condition. ^b Isolated yield. The *dr* value was determined by NMR.

随后对该反应的机理进行了研究. 标准条件下, 在 **1a** 与 **2a** 的反应中分别加入了 3 equiv. 的自由基捕获剂 2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(TEMPO)或 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(BHT), 结果显示都没有目标化合物 **3aa** 的生成, 由此证明该反应是一个自由基反应. 根据反应的结果及文献报道^[21b], 对这个反应提出如下机理. 以合成 **3aa** 为例, 首先在加热情况下二叔丁基过氧化物发生均裂得到了叔丁基氧自由基, 该自由基与乙腈作用得到烷基自由基中间体 **A**, 进而进攻底物 **1a** 的末端烯键, 得到烷基自由基中间体 **B**. 自由基中间体 **B** 与炔键加成反应得到了中间体 **C**, **C** 经分子内 1,5-氢迁移再次得到烷基自由基中间体 **D**, 随后通过分子内自由基环化得到中间体 **E**, 至此, 乙腈的甲基嵌入到环状产物结构中. 最后, 中间体 **E** 与乙腈在 CuBr-DTBP 共同作用下发生单电子转移, 得到了阳离子中间体 **F**, 阳离子中间体 **F** 通过去质子化得到目标产物 **3aa** (Scheme 1).

2 结论

报道了在溴化亚铜与 DTBP 存在下, 氧联 1,7-烯炔

与乙腈或者丙酮在氮气环境中 120 °C 下发生自由基反应, 通过 α -C 的嵌入方式, 成功地获得多环烯衍生物. 这是氧联 1,7-烯炔在构建含氧杂环的有效方法, 发展了含氧杂环化合物新的合成途径, 同时拓展了 1,*n*-烯炔在有机合成中应用范围.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

熔点测定使用北京科仪电光仪器厂生产的 TX5 显微熔点仪测定(温度未经校正); 核磁共振氢谱采用 Bruker-400 MHz 型核磁共振仪测定, CDCl₃ 为溶剂, TMS 为内标; 高分辨质谱采用 Bruker micrOTOF-Q-II 高分辨质谱仪测定; 晶体结构用 Siemens P4 四圆衍射仪测定.

氧联 1,7-烯炔按照文献方法合成^[21a], 乙腈和丙酮预先干燥处理, 其他试剂均为分析纯或化学纯, 购自于国产化学试剂公司, 使用前未经纯化.

3.2 实验方法

向干燥的 15 mL 史莱克管中依次加入氧联 1,7-烯炔

图式 1 可能的反应机理
Scheme 1 Possible mechanism of reaction

1 (0.2 mmol)和溴化亚铜(20 mol%), 抽真空, 氮气置换 3 次, 用注射器注入二叔丁基过氧化物(3.0 equiv.)、乙腈或丙酮(2.0 mL), 120 °C 加热搅拌 12 h, 用薄层色谱(TLC)监测反应, 结束之后, 加入蒸馏水淬灭反应, 经饱和食盐水洗涤, 再用乙酸乙酯(5.0 mL×3)萃取, 有机相用无水硫酸钠干燥, 过滤之后获得的有机层经减压蒸馏浓缩, 柱层析(乙酸乙酯/石油醚, $V:V=10:1$)后得到白色固体。

2-氰基-3a-甲基-1-苯基-2,3,3a,4-四氢环戊烯并[c]色烯(**3aa**): 白色固体, 43 mg, 产率 74%. m.p. 139~140 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.51 (dd, $J=8.4$, 1.6 Hz, 2H), 7.45~7.38 (m, 3H), 7.19~7.15 (m, 1H), 7.05 (dd, $J=8.0$, 1.2 Hz, 1H), 6.90 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 6.67~6.63 (m, 1H), 4.29 (d, $J=10.4$ Hz, 1H), 3.92 (d, $J=10.4$ Hz, 1H), 3.70 (d, $J=9.6$ Hz, 1H), 2.30 (d, $J=13.2$ Hz, 1H), 2.12 (dd, $J=13.2$, 9.6 Hz, 1H), 1.46 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 154.0, 139.3, 136.1, 130.5, 129.1, 128.4, 128.1, 127.9, 127.4, 121.9, 120.5, 117.3, 117.2, 76.4, 45.5, 39.0, 21.6; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NONa}$ [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$ 310.1208, found 310.1211.

2-氰基-3a-甲基-1-间甲苯基-2,3,3a,4-四氢环戊烯并[c]色烯(**3ab**): 白色固体, 38 mg, 产率 63%. m.p. 118~119 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.33~7.29 (m, 3H), 7.20~7.18 (m, 1H), 7.16~7.14 (m, 1H), 7.07 (dd, $J=8.0$, 1.6 Hz, 1H), 6.90 (dd, $J=8.4$, 0.8 Hz, 1H), 6.68~6.64 (m, 1H), 4.28 (d, $J=10.4$ Hz, 1H), 3.91 (d, $J=10.4$ Hz, 1H), 3.68 (d, $J=9.2$ Hz, 1H), 2.38 (s, 3H), 2.29 (dd, $J=12.8$, 0.8 Hz, 1H), 2.11 (dd, $J=13.2$, 9.6 Hz, 1H), 1.45 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 154.0, 139.1, 138.9, 136.0, 130.4, 129.2, 129.0, 128.5, 128.0, 127.6, 125.2, 121.9, 120.5, 117.4, 117.2, 76.4, 45.6, 39.1, 21.6, 21.5; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NONa}$ [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$ 324.1364, found 324.1360.

2-氰基-3a-甲基-1-对甲苯基-2,3,3a,4-四氢环戊烯并[c]色烯(**3ac**): 白色固体, 45 mg, 产率 75%. m.p. 129~130 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.40 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.22 (d, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.18~7.14 (m, 1H), 7.11 (dd, $J=8.0$, 1.6 Hz, 1H), 6.90 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 6.69~6.64 (m, 1H), 4.28 (d, $J=10.0$ Hz, 1H), 3.91 (d, $J=10.4$ Hz, 1H), 3.66 (d, $J=9.2$ Hz, 1H), 2.41 (s, 3H), 2.29 (d, $J=13.2$ Hz, 1H), 2.11 (dd, $J=12.8$, 9.6 Hz, 1H), 1.45 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 154.0, 138.8, 138.3, 133.0, 130.3, 129.8, 127.9, 127.5, 122.0, 120.5, 117.4, 117.2, 76.5, 45.5, 39.1, 39.0, 21.6, 21.5; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NONa}$ [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$ 324.1364,

found 324.1371.

2-氰基-3a-甲基-1-对乙苯基-2,3,3a,4-四氢环戊烯并[c]色烯(**3ad**): 白色固体, 44 mg, 产率 70%. m.p. 138~139 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.42 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.24 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.18~7.14 (m, 1H), 7.12 (dd, $J=8.0$, 1.6 Hz, 1H), 6.90 (dd, $J=8.4$, 0.8 Hz, 1H), 6.69~6.65 (m, 1H), 4.28 (d, $J=10.4$ Hz, 1H), 3.91 (d, $J=10.4$ Hz, 1H), 3.67 (d, $J=9.2$ Hz, 1H), 2.71 (q, $J=7.6$ Hz, 2H), 2.28 (d, $J=12.8$ Hz, 1H), 2.10 (dd, $J=12.8$, 9.6 Hz, 1H), 1.45 (s, 3H), 1.29 (t, $J=7.6$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 154.0, 144.6, 138.8, 133.2, 130.3, 128.5, 128.0, 127.9, 127.5, 122.0, 120.5, 117.5, 117.1, 76.5, 45.5, 39.0, 31.0, 28.8, 21.6, 15.5; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{NONa}$ [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$ 338.1521, found 338.1528.

2-氰基-3a-甲基-1-对正丙基苯基-2,3,3a,4-四氢环戊烯并[c]色烯(**3ae**): 白色固体, 45 mg, 产率 68%. m.p. 130~131 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.41 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.22 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.18~7.14 (m, 1H), 7.11 (dd, $J=8.0$, 1.2 Hz, 1H), 6.90 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 6.66 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 4.27 (d, $J=10.4$ Hz, 1H), 3.90 (d, $J=10.4$ Hz, 1H), 3.67 (d, $J=9.6$ Hz, 1H), 2.64 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 2.28 (d, $J=12.8$ Hz, 1H), 2.10 (dd, $J=12.8$, 9.6 Hz, 1H), 1.69 (dq, $J=22.4$, 7.6 Hz, 2H), 1.45 (s, 3H), 0.98 (t, $J=7.6$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 154.0, 143.1, 138.8, 133.2, 130.3, 129.1, 127.9, 127.9, 127.5, 122.0, 120.5, 117.5, 117.13, 76.5, 45.5, 39.0, 37.9, 24.5, 21.6, 13.9; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{NONa}$ [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$ 352.1677, found 352.1689.

2-氰基-3a-甲基-1-对甲氧基苯基-2,3,3a,4-四氢环戊烯并[c]色烯(**3af**): 白色固体, 39 mg, 产率 62%. m.p. 99~100 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.46~7.42 (m, 2H), 7.18~7.12 (m, 2H), 6.96~6.93 (m, 2H), 6.90 (dd, $J=8.4$, 0.8 Hz, 1H), 6.69~6.65 (m, 1H), 4.27 (d, $J=10.4$ Hz, 1H), 3.90 (d, $J=10.4$ Hz, 1H), 3.86 (s, 3H), 3.66 (d, $J=8.8$ Hz, 1H), 2.28 (d, $J=13.2$ Hz, 1H), 2.10 (dd, $J=12.8$, 9.6 Hz, 1H), 1.44 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 159.6, 154.0, 138.6, 130.3, 129.4, 128.1, 127.8, 127.1, 122.0, 120.5, 117.5, 117.2, 114.5, 76.5, 55.4, 45.5, 39.0, 38.9, 31.1, 29.8, 21.6; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{Na}$ [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$ 340.1313, found 340.1316.

2-氰基-3a-甲基-1-(3-氟苯基)-2,3,3a,4-四氢环戊烯并[c]色烯(**3ag**): 白色固体, 41 mg, 产率 67%. m.p. 187~188 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.43~7.38 (m, 1H), 7.31 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.24~7.17 (m, 2H),

7.11~7.07 (m, 1H), 7.04 (dd, $J=8.0, 1.6$ Hz, 1H), 6.91 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 6.70~6.66 (m, 1H), 4.29 (d, $J=10.4$ Hz, 1H), 3.91 (d, $J=10.4$ Hz, 1H), 3.69 (d, $J=9.6$ Hz, 1H), 2.31 (d, $J=13.2$ Hz, 1H), 2.12 (dd, $J=13.2, 9.6$ Hz, 1H), 1.45 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 163.1 (d, $J=246.1$ Hz), 154.1, 140.3, 138.1 (d, $J=7.8$ Hz), 130.8 (d, $J=8.3$ Hz), 127.8, 125.8 (d, $J=2.2$ Hz), 123.9 (2C), 121.6, 120.6, 117.3, 116.8, 115.4 (d, $J=20.8$ Hz), 115.2 (d, $J=21.7$ Hz), 76.3, 45.5, 38.9, 38.8, 21.5; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{FNONa}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 328.1114, found 328.1120.

2-氰基-3a-甲基-1-(2-氯苯基)-2,3,3a,4-四氢环戊烯并[c]色烯(**3ah**): 白色固体, 39 mg, 产率 61%. m.p. 143~144 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.63 (d, $J=6.8$ Hz, 1H), 7.49~7.37 (m, 3H), 7.19~7.15 (m, 1H), 6.91 (dd, $J=8.4, 0.8$ Hz, 1H), 6.81 (dd, $J=7.6, 1.2$ Hz, 1H), 6.64 (t, $J=7.6$ Hz, 1H), 4.28 (d, $J=10.0$ Hz, 1H), 3.91 (d, $J=10.0$ Hz, 1H), 3.85 (d, $J=9.6$ Hz, 1H), 2.32 (dd, $J=12.8, 1.2$ Hz, 1H), 2.21 (dd, $J=12.8, 9.6$ Hz, 1H), 1.50 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 154.0, 141.3, 134.3, 132.7, 131.3, 130.6, 130.2, 130.1, 127.6, 126.9, 124.8, 121.2, 121.0, 117.6, 117.4, 76.1, 46.0, 38.6, 38.2, 31.0, 22.1; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{ClNONa}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 344.0818, found 344.0811.

2-氰基-3a-甲基-1-(3-氯苯基)-2,3,3a,4-四氢环戊烯并[c]色烯(**3ai**): 白色固体, 40 mg, 产率 62%. m.p. 192~193 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.49 (s, 1H), 7.43~7.36 (m, 3H), 7.22~7.17 (m, 1H), 7.02 (dd, $J=8.0, 1.2$ Hz, 1H), 6.92 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 6.71~6.67 (m, 1H), 4.29 (d, $J=10.4$ Hz, 1H), 3.91 (d, $J=10.4$ Hz, 1H), 3.68 (d, $J=9.2$ Hz, 1H), 2.31 (d, $J=13.2$ Hz, 1H), 2.12 (dd, $J=12.8, 9.6$ Hz, 1H), 1.45 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 154.1, 140.5, 137.9, 135.0, 130.9, 130.5, 128.6, 128.2, 127.8, 126.4, 125.7, 121.5, 120.7, 117.4, 116.8, 76.3, 45.6, 39.0, 38.9, 21.5; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{ClNONa}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 344.0818, found 344.0813.

2-氰基-3a-甲基-1-对氯苯基-2,3,3a,4-四氢环戊烯并[c]色烯(**3aj**): 白色固体, 37 mg, 产率 57%. m.p. 110~111 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.46 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.40 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.21~7.17 (m, 1H), 7.03 (dd, $J=8.0, 1.6$ Hz, 1H), 6.91 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 6.71~6.67 (m, 1H), 4.29 (d, $J=10.4$ Hz, 1H), 3.91 (d, $J=10.4$ Hz, 1H), 3.66 (d, $J=9.2$ Hz, 1H), 2.30 (d, $J=13.2$ Hz, 1H), 2.12 (dd, $J=12.8, 9.6$ Hz, 1H), 1.45 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 154.1, 140.2, 134.5, 134.4,

130.8, 129.6, 129.4, 127.8, 125.9, 121.7, 120.6, 117.4, 116.9, 76.4, 45.5, 39.0, 38.8, 21.5; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{ClNONa}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 344.0818, found 344.0824.

2-氰基-3a,8-二甲基-1-苯基-2,3,3a,4-四氢环戊烯并[c]色烯(**3ak**): 白色固体, 39 mg, 产率 64%. m.p. 156~157 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.52 (dd, $J=8.0, 1.6$ Hz, 2H), 7.45~7.38 (m, 3H), 6.98 (dd, $J=8.4, 2.0$ Hz, 1H), 6.83 (d, $J=1.6$ Hz, 1H), 6.80 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 4.25 (d, $J=10.4$ Hz, 1H), 3.88 (d, $J=10.0$ Hz, 1H), 3.69 (d, $J=9.2$ Hz, 1H), 2.29 (d, $J=12.8$ Hz, 1H), 2.11 (dd, $J=12.8, 9.6$ Hz, 1H), 2.00 (s, 3H), 1.45 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 151.9, 139.5, 136.1, 131.4, 129.6, 129.0, 128.4, 128.1, 128.0, 127.1, 121.9, 116.9, 76.4, 45.6, 39.0, 38.9, 21.6, 20.6; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NONa}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 324.1364, found 324.1367.

2-氰基-3a,8-二甲基-1-对甲苯基-2,3,3a,4-四氢环戊烯并[c]色烯(**3al**): 白色固体, 37 mg, 产率 59%. m.p. 144~145 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.41 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.22 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 6.98 (dd, $J=8.4, 2.0$ Hz, 1H), 6.93 (s, 1H), 6.80 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 4.24 (d, $J=10.4$ Hz, 1H), 3.87 (d, $J=10.4$ Hz, 1H), 3.66 (d, $J=9.2$ Hz, 1H), 2.41 (s, 3H), 2.27 (d, $J=13.2$ Hz, 1H), 2.09 (dd, $J=13.2, 9.6$ Hz, 1H), 2.03 (s, 3H), 1.43 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 151.8, 138.9, 138.2, 133.0, 131.2, 129.6, 129.5, 127.9, 127.9, 127.1, 122.0, 117.0, 116.8, 76.4, 45.5, 38.9, 38.9, 21.5, 21.4, 20.5; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{NONa}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 338.1521, found 338.1516.

2-氰基-3a,8-二甲基-1-对氟苯基-2,3,3a,4-四氢环戊烯并[c]色烯(**3am**): 白色固体, 38 mg, 产率 60%. m.p. 150~151 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.51~7.48 (m, 2H), 7.15~7.09 (m, 2H), 6.99 (dd, $J=8.4, 2.0$ Hz, 1H), 6.82~6.80 (m, 2H), 4.25 (d, $J=10.0$ Hz, 1H), 3.87 (d, $J=10.4$ Hz, 1H), 3.66 (d, $J=9.2$ Hz, 1H), 2.28 (d, $J=12.8$ Hz, 1H), 2.10 (dd, $J=13.2, 9.6$ Hz, 1H), 2.03 (s, 3H), 1.43 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 162.6 (d, $J=246.7$ Hz), 151.9, 139.9, 132.0 (d, $J=3.0$ Hz), 131.5, 130.0 (d, $J=8.0$ Hz), 129.9, 129.6, 127.7, 125.8, 121.8, 117.0, 116.6, 116.1 (d, $J=21.3$ Hz), 76.3, 45.5, 38.9, 21.5, 20.6; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{FNONa}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 342.1270, found 342.1284.

2-乙酰基-3a-甲基-1-苯基-2,3,3a,4-四氢环戊烯并[c]色烯(**3ba**): 白色固体, 47 mg, 产率 78%. m.p. 85~86 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.39~7.30 (m, 5H), 7.12~7.08 (m, 1H), 7.03 (dd, $J=8.0, 1.6$ Hz, 1H), 6.86

(dd, $J=8.0, 0.8$ Hz, 1H), 6.62~6.58 (m, 1H), 4.22 (d, $J=10.0$ Hz, 1H), 3.92 (d, $J=10.0$ Hz, 1H), 3.88 (dd, $J=8.0, 5.2$ Hz, 1H), 2.16 (s, 3H), 2.08 (d, $J=2.8$ Hz, 1H), 2.06 (s, 1H), 1.28 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 209.9, 153.8, 138.1, 138.1, 132.5, 129.3, 128.7, 127.8, 127.6, 120.2, 118.5, 116.8, 63.6, 45.2, 37.2, 30.1, 22.6; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 327.1361, found 327.1366.

2-乙酰基-3a-甲基-1-间甲苯基-2,3,3a,4-四氢环戊烯[c]色烯(**3bb**): 白色固体, 36 mg, 产率 56%. m.p. 87~88 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.25 (d, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.12 (t, $J=8.4$ Hz, 4H), 7.08~7.04 (m, 1H), 6.86 (dd, $J=8.0, 0.8$ Hz, 1H), 6.63~6.58 (m, 1H), 4.21 (d, $J=10.0$ Hz, 1H), 3.91 (d, $J=10.0$ Hz, 1H), 3.87 (t, $J=6.8$ Hz, 1H), 2.34 (s, 3H), 2.14 (s, 3H), 2.06~2.05 (m, 2H), 1.28 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 210.0, 153.7, 138.4, 138.0, 137.8, 132.7, 129.2, 129.2, 128.6, 128.3, 127.9, 125.8, 120.2, 118.5, 116.8, 63.6, 45.2, 37.1, 30.2, 22.7, 21.5; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 341.1517, found 341.1524.

2-乙酰基-3a-甲基-1-对甲苯基-2,3,3a,4-四氢环戊烯[c]色烯(**3bc**): 白色固体, 46 mg, 产率 73%. m.p. 121~122 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.21~7.16 (m, 4H), 7.12~7.08 (m, 2H), 6.86 (dd, $J=8.4, 0.8$ Hz, 1H), 6.64~6.60 (m, 1H), 4.21 (d, $J=10.0$ Hz, 1H), 3.91 (d, $J=10.4$ Hz, 1H), 3.85 (t, $J=6.0$ Hz, 1H), 2.38 (s, 3H), 2.15 (s, 3H), 2.05 (d, $J=6.4$ Hz, 2H), 1.28 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 210.1, 153.8, 137.7, 137.3, 135.0, 132.6, 129.5, 129.3, 128.6, 127.9, 120.2, 118.6, 116.8, 63.7, 45.2, 37.1, 30.2, 22.7, 21.4; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 341.1517, found 341.1511.

2-乙酰基-3a-甲基-1-对乙基苯基-2,3,3a,4-四氢环戊烯[c]色烯(**3bd**): 白色固体, 46 mg, 产率 69%. m.p. 101~102 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.23~7.18 (m, 4H), 7.12~7.07 (m, 2H), 6.86 (dd, $J=8.4, 1.2$ Hz, 1H), 6.64~6.60 (m, 1H), 4.21 (d, $J=10.4$ Hz, 1H), 3.91 (d, $J=10.0$ Hz, 1H), 3.85 (dd, $J=7.2, 5.6$ Hz, 1H), 2.69 (dd, $J=15.2, 7.6$ Hz, 2H), 2.16 (s, 3H), 2.06 (d, $J=1.6$ Hz, 1H), 2.04 (s, 1H), 1.29~1.25 (m, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 210.2, 157.5, 153.8, 143.6, 137.7, 135.2, 132.6, 129.3, 128.6, 128.2, 127.9, 120.2, 118.7, 116.8, 63.6, 45.2, 37.2, 31.0, 30.2, 28.7, 22.8, 15.5; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 355.1674, found 355.1668.

2-乙酰基-3a-甲基-1-(4-丙基苯基)-2,3,3a,4-四氢环

戊烯[c]色烯(**3be**): 白色固体, 46 mg, 产率 66%. m.p. 126~127 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.21 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.16 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.12~7.08 (m, 2H), 6.86 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 6.63~6.59 (m, 1H), 4.21 (d, $J=10.4$ Hz, 1H), 3.91 (d, $J=10.0$ Hz, 1H), 3.86 (t, $J=6.4$ Hz, 1H), 2.61 (t, $J=7.2$ Hz, 2H), 2.15 (s, 3H), 2.05 (d, $J=6.0$ Hz, 2H), 1.67 (dt, $J=22.4, 7.2$ Hz, 2H), 1.27 (s, 3H), 0.96 (t, $J=7.2$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 210.1, 153.8, 142.1, 137.7, 135.2, 132.6, 129.2, 128.8, 128.5, 127.9, 120.2, 118.7, 116.8, 63.6, 45.2, 37.9, 37.2, 30.2, 24.5, 22.7, 13.9; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 369.1830, found 369.1822.

2-乙酰基-3a-甲基-1-(4-丁基苯基)-2,3,3a,4-四氢环戊烯[c]色烯(**3bf**): 白色固体, 47 mg, 产率 65%. m.p. 137~138 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.21 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.17 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.12~7.07 (m, 2H), 6.86 (dd, $J=8.8, 1.2$ Hz, 1H), 6.63~6.59 (m, 1H), 4.21 (d, $J=10.4$ Hz, 1H), 3.91 (d, $J=10.0$ Hz, 1H), 3.86 (t, $J=6.4$ Hz, 1H), 2.63 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 2.15 (s, 3H), 2.05 (d, $J=6.0$ Hz, 2H), 1.67~1.59 (m, 2H), 1.38 (dq, $J=22.4, 7.2$ Hz, 2H), 1.27 (s, 3H), 0.95 (t, $J=7.2$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 210.1, 153.8, 142.3, 137.7, 135.1, 132.6, 129.2, 128.7, 128.5, 127.9, 120.2, 118.7, 116.8, 63.6, 45.2, 37.2, 35.5, 33.6, 30.2, 22.7, 22.5, 14.1; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 383.1987, found 383.1999.

2-乙酰基-3a-甲基-1-(4-甲氧基苯基)-2,3,3a,4-四氢环戊烯[c]色烯(**3bg**): 白色固体, 47 mg, 产率 71%. m.p. 108~109 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.24 (dd, $J=6.8, 2.0$ Hz, 2H), 7.12~7.08 (m, 2H), 6.90 (dd, $J=6.8, 2.4$ Hz, 2H), 6.86 (dd, $J=8.8, 1.2$ Hz, 1H), 6.65~6.60 (m, 1H), 4.21 (d, $J=10.0$ Hz, 1H), 3.91 (d, $J=10.4$ Hz, 1H), 3.86 (s, 1H), 3.84 (s, 3H), 2.16 (s, 3H), 2.06 (d, $J=2.0$ Hz, 1H), 2.04 (s, 1H), 1.27 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 210.2, 159.0, 153.7, 137.6, 132.2, 130.1, 129.9, 129.2, 127.8, 120.2, 118.6, 116.8, 114.1, 63.6, 55.3, 45.1, 37.1, 30.1, 22.7; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 357.1467, found 357.1469.

2-乙酰基-3a-甲基-1-(4-乙氧基苯基)-2,3,3a,4-四氢环戊烯[c]色烯(**3bh**): 白色固体, 46 mg, 产率 67%. m.p. 104~105 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.22 (dd, $J=6.4, 2.0$ Hz, 2H), 7.12~7.07 (m, 2H), 6.90~6.85 (m, 3H), 6.64~6.60 (m, 1H), 4.20 (d, $J=10.4$ Hz, 1H), 4.06 (dd, $J=14.0, 7.2$ Hz, 2H), 3.92~3.89 (m, 1H), 3.84 (t, $J=6.0$ Hz, 1H), 2.16 (s, 3H), 2.05 (d, $J=6.0$ Hz, 2H), 1.44 (t,

$J=7.2$ Hz, 3H), 1.26 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 210.2, 158.4, 153.7, 137.6, 132.3, 130.0, 129.9, 129.2, 128.5, 127.8, 120.2, 118.7, 116.8, 114.6, 63.6, 63.4, 45.1, 37.0, 31.0, 30.1, 22.7, 14.9; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 371.1623, found 371.1613.

2-乙酰基-3a-甲基-1-(3-氟苯基)-2,3,3a,4-四氢环戊烯[c]色烯 (**3bi**): 白色固体, 39 mg, 产率 60%. m.p. 90~91 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.35~7.30 (m, 1H), 7.14~7.09 (m, 2H), 7.06~6.99 (m, 3H), 6.87 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 6.65~6.61 (m, 1H), 4.22 (d, $J=10.0$ Hz, 1H), 3.91 (d, $J=10.0$ Hz, 1H), 3.85 (dd, $J=10.0$, 2.0 Hz, 1H), 2.20 (s, 3H), 2.09 (d, $J=10.4$ Hz, 1H), 2.04 (dd, $J=13.2$, 2.0 Hz, 1H), 1.26 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 209.7, 163.0 (d, $J=245.2$ Hz), 153.9, 140.4 (d, $J=7.7$ Hz), 139.0, 130.9, 130.3 (d, $J=8.3$ Hz), 129.7, 127.9, 124.6 (d, $J=2.6$ Hz), 120.4, 118.0, 117.0, 115.8 (d, $J=21.3$ Hz), 114.6 (d, $J=21.0$ Hz), 63.3, 45.2, 37.4, 30.1, 22.5; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{FO}_2\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 345.1267, found 345.1270.

2-乙酰基-3a-甲基-1-(4-氟苯基)-2,3,3a,4-四氢环戊烯[c]色烯(**3bj**): 白色固体, 37 mg, 产率 58%. m.p. 104~105 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.31~7.28 (m, 2H), 7.13~7.03 (m, 3H), 6.98 (dd, $J=8.0$, 1.2 Hz, 1H), 6.87 (dd, $J=8.0$, 0.8 Hz, 1H), 6.64~6.60 (m, 1H), 4.21 (d, $J=10.0$ Hz, 1H), 3.91 (d, $J=10.0$ Hz, 1H), 3.83 (dd, $J=10.4$, 2.4 Hz, 1H), 2.19 (s, 3H), 2.10 (dd, $J=13.2$, 10.4 Hz, 1H), 2.03 (dd, $J=13.2$, 2.4 Hz, 1H), 1.26 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 209.9, 162.2 (d, $J=245.5$ Hz), 153.8, 138.6, 134.0 (d, $J=3.2$ Hz), 131.3, 130.5 (d, $J=8.0$ Hz), 129.5, 127.8, 120.3, 118.3, 117.0, 115.8 (d, $J=21.2$ Hz), 63.5, 45.1, 37.3, 30.1, 22.6; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{FO}_2\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 345.1267, found 345.1275.

2-乙酰基-3a-甲基-1-(3-氯苯基)-2,3,3a,4-四氢环戊烯[c]色烯(**3bk**): 白色固体, 45 mg, 产率 67%. m.p. 83~84 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.32~7.29 (m, 3H), 7.23~7.21 (m, 1H), 7.14~7.10 (m, 1H), 6.99 (dd, $J=8.0$, 1.6 Hz, 1H), 6.87 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 6.64 (t, $J=8.0$ Hz, 1H), 4.22 (d, $J=10.0$ Hz, 1H), 3.91 (d, $J=10.0$ Hz, 1H), 3.84 (dd, $J=10.4$, 2.0 Hz, 1H), 2.20 (s, 3H), 2.09 (d, $J=10.4$ Hz, 1H), 2.04 (dd, $J=13.2$, 2.0 Hz, 1H), 1.25 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 209.7, 153.9, 140.1, 139.2, 134.6, 130.8, 130.0, 129.7, 128.7, 127.9, 127.8, 127.2, 120.4, 118.0, 117.0, 63.3, 45.2, 37.4, 30.1, 22.5; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{ClO}_2\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 361.0971, found 361.0984.

2-乙酰基-3a,8-二甲基-1-(4-氟苯基)-2,3,3a,4-四氢环戊烯[c]色烯(**3bl**): 白色固体, 42 mg, 产率 63%. m.p. 105~106 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.21~7.17 (m, 2H), 6.98~6.93 (m, 2H), 6.82 (dd, $J=8.4$, 2.0 Hz, 1H), 6.66 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 4.08 (d, $J=10.4$ Hz, 1H), 3.77 (d, $J=10.4$ Hz, 1H), 3.72 (dd, $J=10.4$, 2.4 Hz, 1H), 2.09 (s, 3H), 1.99~1.91 (m, 2H), 1.90 (s, 3H), 1.14 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 210.1, 162.2 (d, $J=245.3$ Hz), 151.7, 138.8, 134.0 (d, $J=2.0$ Hz), 131.0, 130.6 (d, $J=7.8$ Hz), 130.4, 129.3, 128.0, 117.9, 116.7, 115.6 (d, $J=21.2$ Hz), 63.5, 45.1, 37.4, 30.0, 22.6, 20.6; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{FO}_2\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 359.1423, found 359.1418.

辅助材料(Supporting Information) 产物 **3aa**~**3am** 和 **3ba**~**3bl** 的 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 谱图, 以及 **3am** 的晶体数据. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] Shi, Y.; Zhou, C.-H. *Biomed. Chem. Lett.* **2011**, *21*, 956.
- [2] Yang, G.-Y.; Wang, C.-X.; Huang, L.-T.; Xu, C.-L. *Chin. J. Synth. Chem.* **2011**, *9*, 337 (in Chinese). (杨国玉, 王彩霞, 黄立挺, 徐翠莲, 合成化学, **2011**, *9*, 337.)
- [3] Abdizadeh, T.; Kalani, M. R.; Abnous, K.; Tayarani, Z.; Khashyarmansh, B. Z.; Abdizadeh, R.; Ghodsi, R.; Hadizadeh, F. *Eur. J. Med. Chem.* **2017**, *132*, 42.
- [4] Daly, A. K. *Arch. Toxicol.* **2013**, *87*, 407.
- [5] Kirkiacharian, S.; Thuy, D. T.; Siesic, S. *Farmaco* **2002**, *57*, 703.
- [6] Zhang, M.; Wang, N.; Xu, W.; Huang, Z.; Shi, D. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, *39*, 1085 (in Chinese). (张梦辉, 王宁, 徐文韬, 黄志斌, 史达清, 有机化学, **2019**, *39*, 1085.)
- [7] (a) Zheng, Y.-X.; Xun, Z.; Zhang, J.-J.; Huang, Z.-B.; Shi, D.-Q. *Mol. Diversity* **2017**, *21*, 293.
(b) Lin, W.; Zheng, Y.; Wang, Y.; Shi, D. *Heterocycles* **2016**, *92*, 2235.
- [8] Jin, P.-P.; Liu, X.-C.; Liu, D.-Q.; Huang, Z.-B.; Shi, D.-Q. *J. Heterocycl. Chem.* **2015**, *52*, 1625.
- [9] Bai, Q.; He, J.; Zhu, X.; Feng, G.; Jin, C. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, *39*, 527 (in Chinese). (白其凡, 何静耀, 祝小青, 冯高峰, 金城安, 有机化学, **2019**, *39*, 527.)
- [10] Sun, W.; Mao, Y.; Jiang, J.; Yu, J.; Chen, L.; Hu, Y.; Zhang, S. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, *39*, 2525 (in Chinese). (孙婉婉, 毛玉键, 蒋静, 余靓, 陈凌云, 胡延维, 张士磊, 有机化学, **2019**, *39*, 2525.)
- [11] Wang, X.; Chen, P.; Zhi, S.; Hu, H.; Kan, Y.; Zhang, Z. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, *39*, 3299 (in Chinese). (王翔, 陈平, 支三军, 胡华友, 阚玉和, 张载超, 有机化学, **2019**, *39*, 3299.)
- [12] Yue, Y.; Xie, Z.; Chu, Y.; Xue, S. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 501 (in Chinese). (岳永双, 解正峰, 褚义成, 薛松松, 有机化学, **2020**, *40*, 501.)
- [13] Chen, W.; Yuan, R.; Fang, Y.; Dong, H.; Yasen, B.; Su, L.; Ren, X.; Zhou, H.; Wan, Y.; Zhang, P.; Zhou, S.; Wu, H. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 988 (in Chinese). (陈雯, 苑睿, 房越, 董宏瑞, 布麦热叶木·亚生, 苏柳娟, 任璇)

- 璇, 周杭, 宛瑜, 张鹏, 周生亮, 吴翠, 有机化学, **2020**, *40*, 988.)
- [13] Zang, W.; Wei, Y.; Shi, M. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 8126.
- [14] Chen, J.; Han, X.; Lu, X. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 8153.
- [15] (a) Gu, Y.; Dai, L.; Mao, K.; Zhang, J.; Wang, C.; Zhao, L.; Rong, L. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 2956.
(b) Gu, Y.; Dai, L.; Zhang, J.; Lu, X.; Liu, X.; Wang, C.; Zhang, J.; Rong, L. *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 2173.
- [16] Qiu, J.-K.; Jiang, B.; Zhu, Y.-L.; Hao, W.-J.; Wang, D.-C.; Sun, J.; Wei, P.; Tu, S.-J.; Li, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8928.
- [17] Wu, C.; Liao, J.; Ge, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 8882.
- [18] Sun, K.; Si, Y.-F.; Chen, X.-L.; Lv, Q.-Y.; Jiang, N.; Wang, S.-S.; Peng, Y.-Y.; Qu, L.-B.; Yu, B. *Adv. Synth. Catal.* **2019**, *361*, 4483.
- [19] Liu, Q.; Mei, Y.; Wang, L.; Ma, Y.; Li, P. *Adv. Synth. Catal.* **2020**, *362*, 5669.
- [20] Hu, M.; Li, M.; Tan, F.-L.; Song, R.-J.; Xie, Y.-X.; Li, J.-H. *Adv. Synth. Catal.* **2017**, *359*, 120.
- [21] (a) Mao, K.; Bian, M.; Dai, L.; Zhang, J.; Yu, Q.; Wang, C.; Rong, L. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 218.
(b) Mao, K.; Dai, L.; Chen, A.; Liu, Y.; Liu, X.; Wang, C.; Rong, L. *Asian J. Org. Chem.* **2021**, *10*, 851.

(Zhao, C.)