无溶剂超声辐射下磷钨酸铈催化合成 5-亚烷基-2,2-亚戊基-1,3-二噁烷-4,6-二酮

许招会* 林春花

(江西师范大学化学化工学院 南昌 330027)

摘要 在 $\text{CePW}_{12}\text{O}_{40}$ 催化下, 芳香醛和 2,2-亚戊基-1,3-二噁烷-4,6-二酮在无溶剂条件下经超声辐射合成了 8 种 5-亚烷基-2,2-亚戊基-1,3-二噁烷-4,6-二酮。当催化剂的用量为 5%(摩尔分数)时, 室温反应 20~35 min, 收率为 87.6%~94.1%。此外, 还探讨了 $\text{CePW}_{12}\text{O}_{40}$ 的可能催化机理。该方法具有条件温和, 反应时间短且收率高的优点。催化剂 $\text{CePW}_{12}\text{O}_{40}$ 对环境友好且可循环利用。

关键词 2,2-亚戊基-1,3-二噁烷-4,6-二酮; 磷钨酸铈; 芳香醛; 缩合反应

Solvent-Free Synthesis of 5-Alkenyl-2,2-pentamethylene-1,3-dioxane-4,6-diones under Ultrasonic Irradiation with $\text{CePW}_{12}\text{O}_{40}$ as Catalyst

Xu, Zhaohui* Lin, Chunhua

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang 330027)

Abstract Eight kinds of 5-alkenyl-2,2-pentamethylene-1,3-dioxane-4,6-diones were synthesized by the Knoevenagel condensation reaction of aromatic aldehydes with 2,2-pentamethylene-1,3-dioxane-4,6-dione using $\text{CePW}_{12}\text{O}_{40}$ as catalyst, without solvent under ultrasonic irradiation. The results indicate that the yields ranged from 87.6% to 94.1% when using 5% (molar fraction) $\text{CePW}_{12}\text{O}_{40}$ and reacting at room temperature for 20~35 min. Furthermore, a proposed reaction mechanism for the reaction catalyzed by $\text{CePW}_{12}\text{O}_{40}$ was speculated. Compared to the classical Knoevenagel condensation reaction, the main advantages of the present procedure were milder conditions, shorter reaction time and higher yields, which afforded an effective method to synthesize 5-alkenyl-isopropylidene malonate derivatives. Further study showed that $\text{CePW}_{12}\text{O}_{40}$ was environmentally friendly and reused for four times without any noticeable decrease in the catalytic activity.

Keywords 2,2-pentamethylene-1,3-dioxane-4,6-dione; $\text{CePW}_{12}\text{O}_{40}$; aromatic aldehydes; condensation reaction

5-亚烷基丙二酸亚异丙酯化合物是一种重要的有机合成中间体, 在现代有机合成中日益受到人们重视^[1], 已广泛应用于合成具有特殊结构的天然产物^[2]和杂环化合物^[3]。它可以与 Grignard 试剂发生共轭加成反应^[4], 与共轭双烯发生 Diels-Alder 环加成反应、热解反应^[5]、还原反应^[6]等。关于 5-亚烷基丙二酸亚异丙酯的制备方法文献报道, 一般由芳香醛与 2,2-二甲基-1,3-二噁烷-4,6-二酮(麦氏酸)在 K_3PO_4 ^[7]、无水 ZnCl_2 ^[8]或吡啶^[9~10]和哌啶/冰醋酸^[11,12]等催化剂作用下缩合而得。由于易生成双取代的缩合产物-Michael 加成产物而降低反应的

收率, 且产物很难分离, 需要用过量的醛减少副产物的生成^[13]。传统的合成方法存在反应时间长、收率低、反应条件苛刻、不易操作等缺点。因此发展绿色、简便和高效合成的新方法势在必行。

近年来, 超声波在有机合成中的应用已得到越来越多的关注。与传统方法相比, 超声辐射不仅可以显著提高反应速率、缩短反应时间和提高反应收率或选择性^[14~16], 而且反应条件更加温和, 也易控制。磷钨酸铈是由杂原子 P 和多原子 W 按一定结构通过氧原子的入口桥联的含氧多酸盐, 是一种酸性和氧化还原性兼顾的

* E-mail: gotoxzh@tom.com

Received December 23, 2012; revised March 6, 2013; published online March 14, 2013.

Project supported by the National Science and Technology Project (No. 2001BA323C) and the Graduate Innovation Fundation of Jiangxi Province (No. YC10A051).

国家科技攻关计划(No. 2001BA323C)和江西省研究生创新基金(No. YC10A051)资助项目。

双功能绿色催化剂. 我们课题组^[17,18]曾用磷钨酸铈进行了羟醛缩合反应, 发现其具有较好的催化活性且重复使用性能良好. 基于此, 笔者发展了以 $\text{CePW}_{12}\text{O}_{40}$ 为催化剂, 在无溶剂超声辐射下, 用芳香醛和 2,2-亚戊基-1,3-二噁烷-4,6-二酮反应合成 5-亚烃基丙二酸亚异丙酯衍生物的简单、高效的方法. 合成路线见 Eq. 1.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

瑞士 BuchiB-540 型显微熔点仪(温度计未经校正); KQ-250E 超声波清洗机(昆山超声仪器有限公司); Bruker 400 MHz 型核磁共振仪(CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标), ^1H NMR 的磁场频率为 400 MHz, ^{13}C NMR 的磁场频率为 100 MHz; 岛津 FT-IR-8400 型红外仪(KBr 压片); 岛津 SPD-6AV 液相色谱仪.

2,2-亚戊基-1,3-二噁烷-4,6-二酮按文献[19]制备; 苯甲醛、2-硝基苯甲醛、4-硝基苯甲醛、4-羟基苯甲醛、4-甲氧基苯甲醛、4-氟苯甲醛、4-二甲氨基苯甲醛、4-氯苯甲醛为分析纯; 其它均为化学纯.

1.2 产物的纯度测试

使用岛津 SPD-6AV 液相色谱仪分析, 测试条件: C_8 液相色谱分析柱, 50 m $\times$ 3.2 mm, 柱温 40 $^\circ\text{C}$, 紫外光检测器, 紫外波长 254 nm; 流动相: $V(\text{甲醇}):V(\text{水})=80:20$; 总流速=1 mL/min; 样品溶剂乙腈; 进样量, 1 μL ; 方法: 面积归一化; 数据处理: Sepu3000 色谱工作站.

1.3 磷钨酸铈催化剂的制备

取一定量的磷钨酸(PWA), 加入一定水和乙醇使其溶解, 形成澄清透明溶液. 于 60~80 $^\circ\text{C}$ 和搅拌下加入一定量的硝酸铈结晶水合物, 保持回流状态反应 120 min 后, 常压蒸馏除去醇和部分水, 至室温, 结晶并陈化, 经过滤, 制得 $\text{CePW}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}$. 将于 150 $^\circ\text{C}$ 干燥 2.0 h 后的固体试样在 300 $^\circ\text{C}$ 温度下煅烧 3.0 h, 即得 $\text{CePW}_{12}\text{O}_{40}$ 催化剂样品^[17].

1.4 5-亚烃基-2,2-亚戊基-1,3-二噁烷-4,6-二酮(3a~3h)的合成

在 50 mL 三颈烧瓶中加入芳香醛(5 mmol)、2,2-亚戊基-1,3-二噁烷-4,6-二酮(5 mmol)和磷钨酸铈

($\text{CeP}_{12}\text{WO}_{40}$) (5%, 摩尔分数), 在超声辐射下于室温搅拌 20~35 min, 反应完毕, 加入 10 mL 二氯甲烷将固体充分溶解后过滤, 滤液旋蒸除去溶剂, 干燥得化合物 3a~3 h 纯品. 滤饼用二氯甲烷洗涤, 干燥后得催化剂直接用于下次反应使用. 部分产品分析数据如下:

5-(苯基亚甲基)-2,2-亚戊基-1,3-二噁烷-4,6-二酮(3a): 淡黄色固体. ^1H NMR δ : 8.38 (s, 1H), 8.03 (d, $J=7.38$ Hz, 2H), 7.62~7.49 (m, 2H), 2.03~1.99 (m, 4H), 1.63 (s, 4H), 1.49~1.46 (m, 2H); ^{13}C NMR δ : 162.23, 159.21, 156.37, 132.95, 132.83, 131.78, 128.39, 115.86, 115.94, 104.85, 35.66, 23.39, 21.97; IR (KBr) ν : 2952, 1763, 1731, 1624, 1572, 740, 694 cm^{-1} .

5-(4-羟基苯基亚甲基)-2,2-亚戊基-1,3-二噁烷-4,6-二酮(3b): 黄色固体. ^1H NMR δ : 8.38 (s, 1H), 8.13 (d, $J=8.79$ Hz, 2H), 6.96 (d, $J=8.76$ Hz, 2H), 2.04~2.00 (m, 4H), 1.74~1.71 (m, 4H), 1.51~1.50 (m, 2H); ^{13}C NMR δ : 164.46, 162.35, 161.27, 158.50, 137.98, 124.41, 116.24, 110.45, 105.37, 36.35, 24.14, 22.20; IR (KBr) ν : 2965, 2957, 1750, 1700, 1638, 1537, 1400, 1170, 800 cm^{-1} .

5-(4-甲氧基苯基亚甲基)-2,2-亚戊基-1,3-二噁烷-4,6-二酮(3c): 淡黄色固体. ^1H NMR δ : 8.26 (s, 1H), 8.13 (d, $J=8.85$ Hz, 2H), 6.89 (d, $J=8.88$ Hz, 2H), 3.82 (s, 3H), 1.95~1.91 (m, 4H), 1.69~1.61 (m, 4H), 1.45~1.42 (m, 2H); ^{13}C NMR δ : 164.50, 163.97, 160.41, 157.36, 137.49, 124.79, 114.32, 113.46, 104.88, 55.66, 36.39, 24.19, 22.21; IR (KBr) ν : 2973, 2900, 1752, 1714, 1620, 1575, 1457, 1380, 1180, 800 cm^{-1} .

5-(4-硝基苯基亚甲基)-2,2-亚戊基-1,3-二噁烷-4,6-二酮(3d): 淡黄色固体. ^1H NMR δ : 8.44 (s, 1H), 8.31 (d, $J=8.70$ Hz, 2H), 8.07 (d, $J=9.00$ Hz, 2H), 2.08~2.04 (m, 4H), 1.82~1.74 (m, 4H), 1.56~1.52 (m, 2H); ^{13}C NMR δ : 161.70, 158.62, 153.60, 149.13, 137.27, 132.68, 123.20, 118.75, 105.76, 36.45, 23.67, 21.84; IR (KBr) ν : 2975, 2900, 1761, 1734, 1625, 1600, 522, 1351, 800 cm^{-1} .

5-(2-硝基苯基亚甲基)-2,2-亚戊基-1,3-二噁烷-4,6-二酮(3e): 淡黄色固体. ^1H NMR δ : 8.75 (s, 1H), 8.27 (d, $J=8.31$ Hz, 1H), 7.76~7.61 (m, 2H), 7.47 (d, $J=7.56$ Hz, 1H), 2.05~1.97 (m, 4H), 1.75~1.72 (m, 4H), 1.53~1.47 (m, 2H); ^{13}C NMR δ : 161.00, 158.53, 154.83, 145.94, 133.39, 130.41, 129.85, 129.57, 124.36, 117.74, 105.76, 36.31, 23.58, 21.72; IR (KBr) ν : 2965, 2900, 1761, 1737, 1625, 1604, 1524, 1349, 800 cm^{-1} .

5-(4-氟苯基亚甲基)-2,2-亚戊基-1,3-二噁烷-4,6-二酮(3f): 白色固体. ^1H NMR δ : 8.28 (s, 1H), 8.07 (dd, $J=5.52, 8.70$ Hz, 2H), 7.08 (t, $J=8.55$ Hz, 1H), 1.96~1.92

(m, 4H), 1.70~1.61 (m, 4H), 1.44~1.41 (m, 2H); ^{13}C NMR δ : 167.40, 163.97, 163.21, 159.81, 156.16, 136.78, 136.65, 128.07, 128.17, 128.13, 116.23, 115.94, 114.64, 105.36, 36.52, 24.10, 22.18; IR (KBr) ν : 2957, 2940, 1757, 1726, 1598, 1604, 1508, 1364, 1081, 840, 804 cm^{-1} .

2 结果与讨论

2.1 催化剂的红外光谱表征

PW_{12} 的杂多阴离子以 PO_4 四面体为中心, 被 12 个 WO_6 八面体包围, 形成 4 个 W_3O_{13} 结构, 属于 Keggin 结构. Keggin 结构模型中, 在 1100~750 cm^{-1} 内易出现代表 Keggin 结构杂多阴离子的 4 个特征吸收峰即: 磷与内氧键 $\text{P}-\text{O}_\text{a}$ 的伸缩振动吸收峰; 金属端氧键 $\text{W}=\text{O}_\text{t}$ 的伸缩振动吸收峰; 金属边氧键 $\text{W}-\text{O}_\text{b}-\text{W}$ 的伸缩振动及金属角氧键 $\text{W}-\text{O}_\text{c}-\text{W}$ 的伸缩振动吸收峰. $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{CePW}_{12}\text{O}_{40}$ 的红外检测结果如表 1. 从表 1 可看到, $\text{CePW}_{12}\text{O}_{40}$ 在 750~1100 cm^{-1} 处均有 4 个明显的吸收峰, 即 Keggin 结构杂多阴离子的特征吸收峰. 这说明 $\text{CePW}_{12}\text{O}_{40}$ 仍保持 Keggin 结构, 但 982, 897, 804 cm^{-1} 处特征吸收峰峰位发生了明显变化. 447 cm^{-1} 为 $\text{Ce}-\text{O}$ 键振动吸收峰, 这说明具有 Bronsted 酸的杂多阴离子与路易斯酸 Ce^{3+} 离子之间相互作用形成 $\text{Ce}-\text{O}-\text{W}$ 异核多核配合物, 这种具有较大离子半径的抗衡阳离子与 $[\text{P}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 杂多阴离子结合使 $\text{W}-\text{O}_\text{b}-\text{W}$, $\text{W}-\text{O}_\text{c}-\text{W}$ 键

强度增大, 这种相互协同作用使部分特征峰位发生改变.

表 1 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 和 $\text{CePW}_{12}\text{O}_{40}$ 的红外吸收光谱

Table 1 FT-IR spectra of $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ and $\text{CePW}_{12}\text{O}_{40}$

Catalyst	FT-IR ν/cm^{-1}				
	$\text{P}-\text{O}_\text{a}$	$\text{W}=\text{O}_\text{t}$	$\text{W}-\text{O}_\text{b}-\text{W}$	$\text{W}-\text{O}_\text{c}-\text{W}$	$\text{Ce}-\text{O}$
$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	1080	981	890	798	
$\text{CePW}_{12}\text{O}_{40}$	1080	982	897	804	850

2.2 最佳反应条件的筛选

以苯甲醛和 2,2-亚戊基-1,3-二噁烷-4,6-二酮为反应模型, 考察了超声辐射下不同催化剂、溶剂、催化剂用量、反应时间和反应温度对反应的影响, 其结果见表 2. 可以看出, 传统 Lewis 酸如 FeCl_3 并不能得到较好的催化效果(表 2 中 Entry 1), 在 CeCl_3 , $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 和 $\text{CePW}_{12}\text{O}_{40}$ 3 种催化剂中, $\text{CePW}_{12}\text{O}_{40}$ 的催化效果最好, 收率达到 85.3%(表 2 中 Entries 2~4). 此反应在极性溶剂中的收率高于非极性溶剂中的收率, 但在无溶剂条件下收率最高(表 2 中 Entries 4~11). 我们考察了催化剂的用量对反应的影响(表 2 中 Entries 11~14), 发现随着催化剂用量的增加, 收率提高显著, 当催化剂用量为 5%(摩尔分数)时, 收率达到 90.1%, 继续增加催化剂用量达到 8%(摩尔分数)时, 收率仅提高 0.1%. 当无催化剂时, 在相同反应条件下, 收率仅为 35.2%(表 2 中 Entries 15). 反应温度和反应时间对产物收率影响的结

表 2 5-亚烷基-2,2-亚戊基-1,3-二噁烷-4,6-二酮(3a)的最佳反应条件的筛选^a

Table 2 Optimization of reaction conditions for synthesizing of 5-alkenyl-2,2-pentamethylene-1,3-dioxane-4,6-diones (3a)

Entry	Solvent	Catalyst	Molar fraction of catalyst/%	Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Time/min	Yield ^b /%	Experiment method
1	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	ZnCl_2	5	Reflux	120	42.1	Ultrasonic radiation
2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	CeCl_3	5	Reflux	120	76.4	Ultrasonic radiation
3	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	5	Reflux	120	80.6	Ultrasonic radiation
4	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{CePW}_{12}\text{O}_{40}$	5	Reflux	120	85.3	Ultrasonic radiation
5	CH_3OH	$\text{CePW}_{12}\text{O}_{40}$	5	Reflux	120	84.4	Ultrasonic radiation
6	CH_3CN	$\text{CePW}_{12}\text{O}_{40}$	5	Reflux	150	72.3	Ultrasonic radiation
7	THF	$\text{CePW}_{12}\text{O}_{40}$	5	Reflux	150	72.6	Ultrasonic radiation
8	CH_2Cl_2	$\text{CePW}_{12}\text{O}_{40}$	5	Reflux	180	68.0	Ultrasonic radiation
9	C_6H_6	$\text{CePW}_{12}\text{O}_{40}$	5	Reflux	210	68.1	Ultrasonic radiation
10	H_2O	$\text{CePW}_{12}\text{O}_{40}$	5	Reflux	210	73.6	Ultrasonic radiation
11	None	$\text{CePW}_{12}\text{O}_{40}$	5	60	90	90.1	Ultrasonic radiation
12	None	$\text{CePW}_{12}\text{O}_{40}$	8	60	90	90.2	Ultrasonic radiation
13	None	$\text{CePW}_{12}\text{O}_{40}$	3	60	90	89.9	Ultrasonic radiation
14	None	$\text{CePW}_{12}\text{O}_{40}$	1	60	90	73.8	Ultrasonic radiation
15	None	None	0	60	90	35.2	Ultrasonic radiation
16	None	None	0	60	90	24.8	Mechanical agitation
17	None	$\text{CePW}_{12}\text{O}_{40}$	5	40	90	89.6	Ultrasonic radiation
18	None	$\text{CePW}_{12}\text{O}_{40}$	5	30	60	90.4	Ultrasonic radiation
19	None	$\text{CePW}_{12}\text{O}_{40}$	5	30	40	91.1	Ultrasonic radiation
20	None	$\text{CePW}_{12}\text{O}_{40}$	5	30	30	91.4	Ultrasonic radiation
21	None	$\text{CePW}_{12}\text{O}_{40}$	5	30	120	79.8	Mechanical agitation

^a Reaction conditions: benzaldehyde (5 mmol), 2,2-pentamethylene-1,3-dioxane-4,6-dione (5 mmol), solvent (10 mL) or solvent-free conditions (power ultrasonic radiation 250 W, irradiation frequency 40 kHz); ^b isolated yield; ^c the catalyst reused for 4 times.

果表明, 最佳反应温度为 30 °C, 室温反应, 最佳反应时间为 30 min. 最后考察了超声波辐射对反应的影响, 从表 2 中可以看出, 在机械搅拌条件下, 产物的收率为 79.8%, 而在超声波辐射条件下产物的收率有很大的提高, 达到 91.4%, 这说明超声辐射对该反应具有显著的促进作用. 超声波对该反应的促进作用一般认为是由超声空化现象引起的, 即在液体介质中微泡的形成和破裂及伴随能量的释放. 综上所述, 优化的反应条件是: 在超声辐射无溶剂下, 以 5 mol% $\text{CePW}_{12}\text{O}_{40}$ 作为催化剂, 反应原料物质的量比为 1 : 1, 反应温度为 30 °C, 最佳反应时间为 30 min.

2.3 催化剂的回收利用

在最优的反应条件下, 以苯甲醛和 2,2-亚戊基-1,3-二噁烷-4,6-二酮为反应模型, 考察了催化剂的循环使用性能, 催化剂重复使用结果见图 1. 由图 1 可知, 回收后的催化剂可以循环使用 4 次, 且其催化活性没有显著降低. 其收率依次为 91.4%, 91.0%, 90.0%, 88.6%.

图 1 催化剂循环使用性能

Figure 1 Reusabilities of the catalysis

2.4 磷钨酸铈对不同底物的普适性

为了探讨 $\text{CePW}_{12}\text{O}_{40}$ 对该反应的普适性, 在最佳反应条件下, 通过改变不同的芳香醛与 2,2-亚戊基-1,3-二噁烷-4,6-二酮进行反应, 合成了 8 种 5-亚烷基-2,2-亚戊基-1,3-二噁烷-4,6-二酮

基-1,3-二噁烷-4,6-二酮(见表 2). 从表 2 数据可看出, 在 $\text{CePW}_{12}\text{O}_{40}$ 催化条件下, 无论是带供电子基还是吸电子基的芳香醛参与反应均可以顺利进行, 并以 87.6%~94.1% 的高收率得到相应的 5-亚烷基-2,2-亚戊基-1,3-二噁烷-4,6-二酮. 另外在实验中, 没有得到 Michael 加成副产物, 说明在该实验条件下, 反应选择性高.

2.5 磷钨铈可能的催化机理

笔者以苯甲醛和 2,2-亚戊基-1,3-二噁烷-4,6-二酮的反应为例说明 Knoevenagel 反应可能的机理. $\text{CePW}_{12}\text{O}_{40}$ 催化 Knoevenagel 反应具有亲核及亲电双重作用, 三价铈与醛羰基配位增强醛羰基碳的正电性, 而带有氧原子或桥联氧原子的磷钨杂多阴离子具有弱碱性能接受氢质子, 促进加成产物中间体的形成, 然后加成产物由于 β 碳上吸电子基的存在, 脱去一分子 H_2O 而形成缩合产物, 如 Scheme 1 所示.

Scheme 1

3 结论

在无溶剂超声辐射下采用 $\text{CePW}_{12}\text{O}_{40}$ 催化芳香醛合成了 8 种 5-亚烷基-2,2-亚戊基-1,3-二噁烷-4,6-二酮化合物, 该方法不仅是对 Knoevenagel 反应的重要拓展, 与 2,2-亚戊基-1,3-二噁烷-4,6-二酮反应, 在室温下高效而且具有操作简单、反应时间短、收率高、不使用有机溶剂及环境友好等优点.

表 3 $\text{CePW}_{12}\text{O}_{40}$ 催化合成 5-亚烷基-2,2-亚戊基-1,3-二噁烷-4,6-二酮^a

Table 3 Synthesis of 5-Alkenyl-2,2-pentamethylene-1,3-dioxane-4,6-diones by $\text{CePW}_{12}\text{O}_{40}$

Product	Ar	Yield ^b /%	Time/min	m.p./°C		MS <i>m/z</i>
				Found	Reported	
3a	C ₆ H ₅	91.4	30	89~91	90~92 ^[20]	99.1
3b	4-HO-C ₆ H ₄	89.3	35	169~171	170~172 ^[20]	98.0
3c	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	90.4	35	127~129	126~128 ^[20]	97.4
3d	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	94.1	20	144~146	145~146 ^[20]	98.6
3e	2-NO ₂ -C ₆ H ₄	92.1	25	152~154	152~153 ^[20]	97.6
3f	4-F-C ₆ H ₄	91.7	15	86~88	86~88 ^[20]	99.3
3g	4-Cl-C ₆ H ₄	90.4	20	115~116	114~116 ^[20]	98.2
3h	4-(CH ₃) ₂ N-C ₆ H ₄	87.6	30	180~182	180.5~181 ^[20]	97.8

^a Reaction conditions: benzaldehyde (5 mmol), 2,2-pentamethylene-1,3-dioxane-4,6-dione (5 mmol), $\text{CePW}_{12}\text{O}_{40}$ (5 mol%), solvent-free and ultrasound irradiation conditions (power ultrasonic radiation 250 W, radiation frequency 40 kHz), reaction temperature 30 °C; ^b isolated yield.

References

- [1] Jacobs, R. T.; Wright, A. D.; Smith, F. X. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 3769.
- [2] Bruns, R.; Wernicke, A.; Koll, P. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 9793.
- [3] Huang, Z.-Z.; Wu, L.-L.; Huang, X. *Chin. J. Org. Chem.* **2000**, *20*, 88 (in Chinese).
(黄志真, 吴露玲, 黄宪, 有机化学, **2000**, *20*, 88.)
- [4] Watanabe, T.; Knöpfel, T. F.; Carreira, E. M. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4557.
- [5] Fillion, E.; Dumas, A. M.; Hogg, S. A. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 9899.
- [6] Huang, X.; Xie, L. *Synth. Commun.* **1988**, *18*, 1701.
- [7] Desai, U. V.; Pore, D. M.; Mane, R. B.; Solabannavao, P. P. *Synth. Commun.* **2004**, *34*, 25.
- [8] Rao, P. S.; Venkataratnam, R. V. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 5821.
- [9] Davidson, D.; Bernhard, S. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 3426.
- [10] Corey, E. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 5897.
- [11] Kraus, G. A.; Krolski, M. E. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3347.
- [12] Scuster, P.; Polansky, O. E.; Wessely, F. *Monatsch. Chem.* **1964**, *95*, 53.
- [13] Dumas, A. M.; Seed, A.; Zorzitto, A. K.; Fillion, E. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 7072.
- [14] Feng, R.; Zhao, Y. Y.; Bao, C. G. *Ultrason. Sonochem.* **1997**, *4*, 183.
- [15] Mikkol, J. P.; Salmi, T. *Catal. Today* **2001**, *64*, 271.
- [16] Ambulgekar, G. V.; Bhanage, B. M.; Samant, S. D. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 2483.
- [17] Xu, Z.-H.; Liao, W.-L.; Wang, S. *Chin. J. Mol. Catal.* **2008**, *22*, 39 (in Chinese).
(许招会, 廖维林, 王甦, 分子催化, **2008**, *22*, 39.)
- [18] Xu, Z.-H.; Liao, W.-L.; Tu, Y.-H.; Wang, S. *Chin. J. Rare Metals* **2008**, *32*, 220.
(许招会, 廖维林, 涂缘鸿, 王甦, 稀有金属, **2008**, *32*, 220.)
- [19] Yan, N.; Xiong, B.; Liao, W.-L.; Xu, Z.-H. *Chin. J. Org. Chem.* **2010**, *30*, 1391 (in Chinese).
(严楠, 熊斌, 廖维林, 许招会, 有机化学, **2010**, *30*, 1391.)
- [20] Xu, F.-P.; Ding, W.-F.; Zhu, B.-L. *J. Shanghai Univ. Sci. Technol.* **1991**, *2*, 96 (in Chinese).
(徐福培, 丁维钰, 竺宝林, 上海科学技术大学学报, **1991**, *2*, 96.)

(Li, L.; Lu, Z.)