Cu(0)/Selectfluor 体系催化的查尔酮的环氧化反应

张 剑 汪 衡 任少波 张文霞 刘运奎*

(浙江工业大学绿色化学与技术国家重点实验室培育基地 浙江工业大学化学工程学院 杭州 310014)

摘要 在 Cu(0)/Selectfluor 体系的作用下, 以水为氧源, 在温和的条件下实现了查尔酮的环氧化反应, 制得了 2,3-环氧-1,3-二芳基丙酮类化合物. 通过考察催化剂前体、氧化剂的种类与用量、溶剂等因素对反应的影响, 获得了最优的反应条件. 该反应普适性较好, 各种取代的查尔酮皆能顺利地进行环氧化反应, 并取得较高的收率, 最高可达 92%.

关键词 铜催化; Selectfluor; 查尔酮; 环氧化

Cu(0)/Selectfluor System-Catalyzed Epoxidation of Chalcone Compounds

Zhang, Jian Wang, Heng Ren, Shaobo Zhang, Wenxia Liu, Yunkui*

(State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry-Synthesis Technology, College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014)

Abstract A mild synthesis of 1,3-diaryl-2,3-epoxypropanones via the Cu(0)/selectfluor system-catalyzed epoxidation of chalcone compounds has been achieved using water as the oxygen source. The optimized reaction conditions were established through systematic investigations of the effect of catalyst precursors, oxidants and their dosages, and solvents on the reaction conditions. A variety of chalcones with different substituted patterns can undergo the epoxidation smoothly and furnish products with high yields of up to 92%.

Keywords copper catalysis; selectfluor; chalcone; epoxidation

1,2-环氧化合物是一类三元环的环状醚类有机物, 由于其具有富电子的环氧结构, 极容易转化为一系有用的目标产物^[1], 因此, 在有机合成中非常有用^[2]. 2,3-环氧-1,3-二芳基丙酮类化合物作为 1,2-环氧化合物的一种, 在天然产物和药物合成中具有广泛的应用. 过氧化物氧化 1,3-二芳基查尔酮^[3]是现在合成 2,3-环氧-1,3-二芳基丙酮的主要途径, 虽然此工艺较为成熟, 但过氧化物极容易发生爆炸, 因此寻求较为安全的环氧化方法仍然值得期待.

最近, 我们课题组^[4]在开展铜催化的研究中发现, Cu(0)/Selectfluor 体系能在现场产生一种活性铜物种 XCuOH (X=F⁻ or BF₄⁻). 该活性铜物种非常容易地对重键发生羟铜化反应(oxycupration), 继而实现一系列高效的串联反应. 例如, Cu(0)/Selectfluor 体系促进的内炔的双羰基化反应合成 1,2-二酮类化合物^[4a], Cu(0)/

Selectfluor 体系促进的 1,5-烯炔类化合物的环化/碳-碳键切断反应合成茛酮类衍生物^[4b], Cu(0)/Selectfluor 体系促进的 1,6-烯炔的串联环化/碳-碳键切断/氟化反应一步构建氟代茛酮类化合物^[4c]. 在上述反应的基础上, 我们试图利用 Cu(0)/Selectfluor 体系实现对查尔酮碳-碳双键的 1,2-双羰基化反应合成 1,2,3-三酮类化合物, 结果意外地得到了环氧查尔酮类化合物. 鉴于直接以水为氧源合成环氧化合物具有更安全的特点, 且这方面的文献较少, 在此, 我们报道将 Cu(0)/Selectfluor 体系促进的以水为氧源的查尔酮的环氧化方法.

1 结果与讨论

1.1 反应条件的优化

我们首先以查尔酮 **1a** 为底物对反应条件进行了优

* E-mail: ykui@zjut.edu.cn

Received July 17, 2015; revised August 20, 2015; published online August 26, 2015.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21172197, 21372201) and the Opening Foundation of Zhejiang Key Course of Chemical Engineering and Technology, Zhejiang University of Technology.

国家自然科学基金(Nos. 21172197, 21372201)、浙江工业大学“省重中之重一级学科”开放基金资助项目.

化(表 1). 以铜粉为催化剂前体, 2 equiv. Selectfluor 为氧化剂, $V(\text{CH}_3\text{CN}) : V(\text{H}_2\text{O}) = 50 : 1$ 为溶剂, 反应于室温条件下反应 5 h 可以顺利地以 87% 收率得到环氧化查尔酮 **2a**(表 1, Entry 1). 反应过程中没有检测到 1,2,3-三酮化合物 **3a** 生成. 当 Selectfluor 用量减少到 1 equiv. 时, **2a** 收率下降到 65%(表 1, Entry 2). 一系列溶剂优化实验表明 $V(\text{CH}_3\text{CN}) : V(\text{H}_2\text{O}) = 400 : 1$ 溶剂体系对反应最为有利(表 1, Entries 3 vs 10~12). 我们考察了不同铜催化剂前体对反应的影响, 发现无论是 Cu(I) 盐(如 CuI, CuBr, CuCl) 还是 Cu(II) 盐[如 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, CuSO_4], 反应活性均不如铜粉(表 1, Entries 3 vs 5~9). 升高温度不利于反应的进行(表 1, Entry 4). 当 *N*-氟代苯磺酰亚胺(NFSI) 作为氧化剂时, 反应收率不如 Selectfluor(表 1, Entry 13). 对照实验表明若无铜催化剂或 Selectfluor 参与, 反应不发生或收率很低(表 1, Entries 14, 15).

1.2 底物的拓展

在获得最佳反应条件后, 我们对反应底物的适用范围进行了考察(表 2). 从表 2 可以看出, 一系列具有多种取代模式(邻、间、对)和不同电子效应(给电子和吸电子)的二苯基查尔酮 **1** 都能顺利地发生环氧化反应, 以中等到优良的产率获得环氧化查尔酮类化合物(**2a**~**2q**, 64%~92%, 表 2). 研究发现无论是酮芳基还是醛芳基上的取代基电子效应对反应的产率影响都不大(**2b**~**2j**). 一系列不同的取代基如甲基、甲氧基、卤素(氟、氯、溴)及

硝基等均能在反应条件下很好地兼容.

1.3 反应机理的验证

在条件优化中我们就初步发现了 H_2O 对反应的重要性(表 1, Entry 3 vs 12.). 我们利用 H_2O^{18} 对产物 **2a** 中氧的来源进行了验证(Eq. 1), 通过 EI-MS 检测, 结果表明环氧化查尔酮中的环氧确实来自于 H_2O . 反应在惰性气体气氛中也能顺利地完成, 且产物收率没有明显地降低(Eq. 2), 结果表明产物中的环氧并不是来自于氧气(空气).

基于控制实验和之前所做的研究^[4], 我们提出了 Scheme 1 所示的可能反应机理. 首先, Cu(0) 与 Selectfluor 生成 Cu(II) 配合物 **A** 和碱 **B**, 在碱 **B** 作用下 **A** 转化为活性铜物种 **C**. 随后 **C** 与底物 **1a** 发生羟铜化反应生

表 1 二芳基查尔酮(**1a**)环氧化反应的条件优化^a

Table 1 Optimization of the reaction conditions for the epoxidation of diarylchalcone (**1a**)

Entry	Catalyst	Oxidant (equiv.)	Solvent ($V : V$)	Yield ^b /%
1	Cu(0)	Selectfluor (2)	$\text{CH}_3\text{CN} : \text{H}_2\text{O}$ (50 : 1)	87
2	Cu(0)	Selectfluor (1)	$\text{CH}_3\text{CN} : \text{H}_2\text{O}$ (50 : 1)	65
3	Cu(0)	Selectfluor (2)	$\text{CH}_3\text{CN} : \text{H}_2\text{O}$ (400 : 1)	92
4	Cu(0)	Selectfluor (2)	$\text{CH}_3\text{CN} : \text{H}_2\text{O}$ (400 : 1)	81 ^c , 55 ^d
5	CuI	Selectfluor (2)	$\text{CH}_3\text{CN} : \text{H}_2\text{O}$ (400 : 1)	46
6	CuBr	Selectfluor (2)	$\text{CH}_3\text{CN} : \text{H}_2\text{O}$ (400 : 1)	48
7	CuCl	Selectfluor (2)	$\text{CH}_3\text{CN} : \text{H}_2\text{O}$ (400 : 1)	60
8	$\text{Cu}(\text{OAc})_2$	Selectfluor (2)	$\text{CH}_3\text{CN} : \text{H}_2\text{O}$ (400 : 1)	55
9	CuSO_4	Selectfluor (2)	$\text{CH}_3\text{CN} : \text{H}_2\text{O}$ (400 : 1)	39
10	Cu(0)	Selectfluor (2)	$\text{CH}_3\text{OH} : \text{H}_2\text{O}$ (400 : 1)	45
11	Cu(0)	Selectfluor (2)	$\text{DMF} : \text{H}_2\text{O}$ (400 : 1)	0
12	Cu(0)	Selectfluor (2)	CH_3CN	<10 ^f
13	Cu(0)	NFSI (2) ^e	$\text{CH}_3\text{CN} : \text{H}_2\text{O}$ (400 : 1)	77
14	—	Selectfluor (2)	$\text{CH}_3\text{CN} : \text{H}_2\text{O}$ (400 : 1)	<10
15	Cu(0)	—	$\text{CH}_3\text{CN} : \text{H}_2\text{O}$ (400 : 1)	0

^a All reactions were carried out with **1a** (0.2 mmol), catalyst (10 mol%), Selectfluor (2 equiv.) in solvent (2 mL) at room temperature for 5 h unless otherwise noted.

^b Isolated yield. ^c At 40 °C. ^d At 60 °C. ^e NFSI = *N*-fluorobenzenesulfonimide. ^f Dried by refluxing with CaH_2 .

表 2 二芳基查尔酮环氧化反应底物的拓展^a
Table 2 Scope of the epoxidation of diary chalcones

Entry	R ¹	R ²	Product	Yield ^b /%
1	H	H	2a	92
2	H	4-CH ₃	2b	80
3	H	4-OCH ₃	2c	65
4	H	4-Br	2d	87
5	H	2-CH ₃	2e	79
6	H	3-NO ₂	2f	71
7	H	3-OCH ₃	2g	78
8	4-CH ₃	H	2h	64
9	3-NO ₂	H	2i	60
10	3,4-Cl ₂	H	2j	75
11	1-Naphthyl	H	2k	81
12	4-CH ₃	4-F	2l	88
13	4-CH ₃	2-Cl	2m	85
14	4-Cl	4-F	2n	83
15	4-Br	4-F	2o	78
16	4-Cl	4-Cl	2p	89
17	4-Br	4-CH ₃	2q	70

^a Reaction conditions: **1** (0.2 mmol), Cu(0) (0.02 mmol), Selectfluor (0.4 mmol) in CH₃CN/H₂O (2.0 mL, *V*:*V*=400:1) at room temperature for 5 h unless otherwise noted. ^b Isolated yields.

成化合物 **D**, 在碱参与下 **D** 转化为中间体 **E**, 最后 **E** 发生还原消除生成产物 **2a**。

图式 1 可能的反应机理
Scheme 1 Proposed mechanism

2 结论

我们以 Cu 粉为催化剂前体, Selectfluor 为氧化剂, H₂O 为氧源, 成功实现了查尔酮的环氧化反应。此反应

具有反应条件温和、底物和官能团兼容性好、安全性高等优点。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

实验所用试剂均购于 Aladdin 试剂公司。乙腈使用无水 CaH₂ 进行干燥, 铜粉为 200 目。¹H NMR 和 ¹³C NMR 均在德国 Bruker 公司 500 MHz 核磁共振仪上测定, 溶剂 CDCl₃, 内标 TMS。质谱数据的测定采用美国 Water 公司 GCT Premier 气相色谱-飞行时间质谱仪。柱层析使用 100~200 目硅胶, 以石油醚和乙酸乙酯为展开剂。

查尔酮类化合物的制备按照文献[5]合成。

3.2 实验方法

3.2.1 Cu(0)/Selectfluor 体系催化查尔酮环氧化反应的合成通法

在一密闭的反应封管中加入 0.2 mmol 1,3-二芳基查尔酮, 0.02 mmol 铜粉, 0.4 mmol Selectfluor, 2.0 mL 乙腈/水(*V*:*V*=400:1), 封管后反应混合物在室温下搅拌反应 5 h。反应停止后, 反应液中加入 10 mL 水, 再用二氯甲烷(10 mL×3)萃取, 有机相用无水 Na₂SO₄ 干燥, 减压抽滤后脱去溶剂, 粗产品经柱层析提纯, 展开剂为石油醚和乙酸乙酯(*V*:*V*=25:1)。

2,3-环氧-1,3-二苯基丙酮(**2a**)^[6]: 产率 92%, 黄色固体。m.p. 89~91 °C (lit.^[6] 88~89 °C); ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 8.03 (dd, *J*=8.0, 1.0 Hz, 2H), 7.64 (t, *J*=7.5 Hz, 1H), 7.51 (t, *J*=7.8 Hz, 2H), 7.44~7.38 (m, 5H), 4.32 (d, *J*=2.0 Hz, 1H), 4.10 (d, *J*=2.0 Hz, 1H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 193.1, 135.5, 134.0, 129.1, 128.9, 128.8, 128.4, 125.8, 61.0, 59.4; GC-MS (EI, 70 eV) *m/z*: 224 [M⁺].

2,3-环氧-1-对甲苯基-3-苯基丙酮(**2b**)^[7]: 产率 80%, 黄色固体。m.p. 88~89 °C (lit.^[7] 87~88 °C); ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ: 7.93 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.46~7.37 (m, 5H), 7.30 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 4.30 (d, *J*=2.0 Hz, 1H), 4.09 (d, *J*=2.0 Hz, 1H), 2.44 (s, 3H); ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ: 192.6, 145.1, 135.6, 133.1, 129.6, 129.0, 128.8, 128.5, 125.8, 60.9, 59.3, 21.8; GC-MS (EI, 70 eV) *m/z*: 238 [M⁺].

2,3-环氧-1-对甲氧苯基-3-苯基丙酮(**2c**)^[7]: 产率 65%, 黄色固体。m.p. 80~82 °C (lit.^[7] 79~80 °C); ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ: 8.07~8.01 (m, 2H), 7.46~7.34 (m, 5H), 6.99~6.95 (m, 2H), 4.27 (d, *J*=2.0 Hz, 1H), 4.09 (d, *J*=2.0 Hz, 1H), 3.89 (s, 3H); ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ: 191.4, 164.2, 135.7, 130.8, 129.0,

128.7, 128.6, 125.8, 114.1, 60.9, 59.2, 55.5; GC-MS (EI, 70 eV) m/z : 254 [M^+].

2,3-环氧-1-对溴苯基-3-苯基丙酮(**2d**)^[8]: 产率 87%, 黄色固体. m.p. 118~120 °C (lit.^[8] 126~127 °C); ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 8.10~8.06 (m, 2H), 7.42 (m, 3H), 7.40~7.35 (m, 2H), 7.20~7.16 (m, 2H), 4.27 (d, $J=2.0$ Hz, 1H), 4.09 (d, $J=2.0$ Hz, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ : 191.6, 135.3, 131.9, 131.23, 131.15, 129.2, 128.8, 125.8, 116.2, 116.1, 61.1, 59.3; GC-MS (EI, 70 eV) m/z : 302 [M^+].

2,3-环氧-1-邻甲苯基-3-苯基丙酮(**2e**)^[9]: 产率 79%, 黄色固体. m.p. 86~87 °C (not reported); ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 7.70 (d, $J=7.0$ Hz, 1H), 7.45~7.38 (m, 6H), 7.32~7.28 (m, 2H), 4.13 (d, $J=2.0$ Hz, 1H), 4.06 (d, $J=2.0$ Hz, 1H), 2.56 (s, 3H); ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ : 196.7, 138.9, 135.50, 135.45, 135.4, 132.3, 132.1, 129.1, 129.0, 128.8, 125.8, 62.4, 59.5, 21.0; GC-MS (EI, 70 eV) m/z : 238 [M^+].

2,3-环氧-1-间硝基苯基-3-苯基丙酮(**2f**)^[10]: 产率 71%, 黄色固体. m.p. 190~192 °C (lit.^[10] 199 °C); ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 8.89 (t, $J=2.0$ Hz, 1H), 8.51~8.49 (m, 1H), 8.39~8.37 (m, 1H), 7.73 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.44 (t, $J=5.7$ Hz, 3H), 7.40~7.38 (m, 2H), 4.29 (d, $J=2.0$ Hz, 1H), 4.15 (d, $J=2.0$ Hz, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ : 191.6, 148.4, 136.5, 134.8, 134.0, 130.2, 129.4, 128.9, 128.1, 125.8, 123.4, 61.3, 59.6; GC-MS (EI, 70 eV) m/z : 270 [M^+].

2,3-环氧-1-间甲氧基苯基-3-苯基丙酮(**2g**)^[9]: 产率 78%, 黄色固体. m.p. 89~91 °C (not reported); ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 7.61~7.59 (m, 1H), 7.56~7.54 (m, 1H), 7.42 (m, 3H), 7.40~7.38 (m, 3H), 7.18 (dd, $J=8.0$, 3.0 Hz, 1H), 4.31 (d, $J=2.0$ Hz, 1H), 4.09 (d, $J=2.0$ Hz, 1H), 3.88 (s, 3H); ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ : 192.9, 160.0, 136.8, 135.5, 129.9, 129.1, 128.8, 125.8, 121.0, 120.7, 112.4, 61.0, 59.5, 55.5; GC-MS (EI, 70 eV) m/z : 254 [M^+].

2,3-环氧-1-苯基-3-对甲苯基丙酮(**2h**)^[11]: 产率 64%, 黄色固体. m.p. 70~72 °C (lit.^[11] 70~71 °C); ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 8.04~8.01 (m, 2H), 7.65~7.62 (m, 1H), 7.55~7.45 (m, 3H), 7.29 (s, 1H), 7.23 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 4.31 (d, $J=2.0$ Hz, 5H), 4.06 (d, $J=2.0$ Hz, 1H), 2.40 (s, 3H); ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ : 193.2, 139.1, 135.5, 133.9, 132.5, 129.5, 128.9, 128.3, 125.8, 61.1, 59.5; GC-MS (EI, 70 eV) m/z : 238 [M^+].

2,3-环氧-1-苯基-3-间硝基苯基丙酮(**2i**)^[12]: 产率

60%, 黄色固体. m.p. 117~118 °C (lit.^[12] 115~116 °C); ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 8.27~8.25 (m, 2H), 8.05~8.03 (m, 2H), 7.74 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.68~7.62 (m, 2H), 7.53 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 4.34 (d, $J=2.0$ Hz, 1H), 4.24 (d, $J=2.0$ Hz, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ : 192.2, 137.9, 135.3, 134.4, 131.8, 130.2, 123.0, 129.1, 128.5, 124.0, 120.8, 60.7, 58.0; GC-MS (EI, 70 eV) m/z : 270 [M^+].

2,3-环氧-1-苯基-3-(3,4-二氯苯基)丙酮(**2j**)^[13]: 产率 76%, 黄色固体. m.p. 108~109 °C (lit.^[13] 109~110 °C); ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 8.01 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.67~7.64 (m, 1H), 7.53~7.47 (m, 4H), 7.23 (dd, $J=8.0$, 1.5 Hz, 1H), 4.25 (d, $J=2.0$ Hz, 1H), 4.06 (s, 1H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 192.3, 135.9, 135.3, 134.2, 133.3, 133.2, 130.9, 129.0, 128.4, 127.6, 125.1, 60.7, 57.9; GC-MS (EI, 70 eV) m/z : 293 [M^+].

2,3-环氧-1-苯基-3-(1-萘)丙酮(**2k**): 产率 81%, 黄色固体. m.p. 111~113 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 8.10 (dd, $J=8.0$, 1.0 Hz, 2H), 8.01 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.94 (d, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.89 (d, $J=8.5$ Hz, 1H), 7.67~7.64 (m, 2H), 7.57~7.50 (m, 5H), 4.75 (d, $J=2.0$ Hz, 1H), 4.33 (d, $J=2.0$ Hz, 1H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 193.3, 135.5, 134.1, 133.3, 131.7, 131.2, 129.0, 128.93, 128.88, 128.4, 126.8, 126.2, 125.5, 122.6, 122.5, 60.2, 57.8; HRMS calcd for C₁₉H₁₄O₂ 274.0994, found 274.0986.

2,3-环氧-1-对氟苯基-3-对甲苯基丙酮(**2l**): 产率 88%, 黄色固体. m.p. 101~102 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 8.09~8.05 (m, 2H), 7.28~7.27 (m, 2H), 7.23 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.20~7.15 (m, 2H), 4.25 (d, $J=2.0$ Hz, 1H), 4.05 (d, $J=2.0$ Hz, 1H), 2.40 (s, 3H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 191.8, 166.2 (d, $J=255$ Hz), 139.2, 132.3, 132.0 (d, $J=2.5$ Hz), 131.2 (d, $J=8.8$ Hz), 129.5, 125.8, 116.1 (d, $J=21.3$ Hz), 61.1, 59.4, 21.3; HRMS calcd for C₁₆H₁₃FO₂ 256.0900, found 256.0911.

2,3-环氧-1-邻氯苯基-3-对甲苯基丙酮(**2m**): 产率 85%, 黄色固体. m.p. 90~92 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 7.63 (dd, $J=7.5$, 1.5 Hz, 1H), 7.48~7.42 (m, 2H), 7.40~7.36 (m, 1H), 7.25 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.20 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 4.17 (d, $J=1.5$ Hz, 1H), 4.08 (d, $J=1.5$ Hz, 1H), 2.38 (s, 3H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 196.4, 139.0, 136.6, 132.9, 132.2, 132.2, 130.4, 130.1, 129.4, 127.1, 125.8, 62.9, 60.5, 21.2; HRMS calcd for C₁₆H₁₃ClO₂ 272.0604, found 272.0612.

2,3-环氧-1-对氟苯基-3-对氯苯基丙酮(**2n**): 产率

83%, 黄色固体. m.p. 98~100 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 8.09~8.05 (m, 2H), 7.41~7.38 (m, 2H), 7.33~7.30 (m, 2H), 7.21~7.16 (m, 2H), 4.21 (d, $J=1.5$ Hz, 1H), 4.07 (d, $J=2.0$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 191.3, 166.3 (d, $J=255$ Hz), 135.1, 133.9, 131.8 (d, $J=3.8$ Hz), 131.2 (d, $J=8.8$ Hz), 129.1, 127.1, 116.2 (d, $J=22.5$ Hz), 61.0, 58.6; HRMS calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{ClFO}_2$ 276.0353, found 276.0347.

2,3-环氧-1-对氟苯基-3-对溴苯基丙酮(**2o**): 产率 78%, 黄色固体. m.p. 114~116 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 8.09~8.05 (m, 2H), 7.56~7.54 (m, 2H), 7.27~7.24 (m, 2H), 7.21~7.16 (m, 2H), 4.20 (d, $J=1.5$ Hz, 1H), 4.06 (d, $J=2.0$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 191.2, 166.3 (d, $J=255$ Hz), 134.4, 132.0, 131.8 (d, $J=3.8$ Hz), 131.2 (d, $J=8.8$ Hz), 127.4, 123.2, 116.2 (d, $J=22.5$ Hz), 61.0, 58.6; HRMS calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{BrFO}_2$ 319.9848, found 319.9857.

2,3-环氧-1,3-二对氯苯基丙酮(**2p**)^[14]: 产率 89%, 黄色固体. m.p. 99~100 °C (lit.^[14] m.p. 114~117 °C); ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 7.99~7.96 (m, 2H), 7.50~7.47 (m, 2H), 7.41~7.38 (m, 2H), 7.32~7.30 (m, 2H), 4.20 (d, $J=2.0$ Hz, 1H), 4.07 (d, $J=2.0$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ : 191.7, 140.8, 135.1, 133.9, 133.6, 129.8, 129.3, 129.1, 127.1, 61.0, 58.7; GC-MS (EI, 70 eV) m/z : 280 [M^+].

2,3-环氧-1-对甲苯基-3-对溴苯基丙酮(**2q**): 产率 70%, 黄色固体. m.p. 100~101 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 7.92 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.57~7.53 (m, 2H), 7.31 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.27~7.24 (m, 2H), 4.24 (d, $J=2.0$ Hz, 1H), 4.05 (d, $J=2.0$ Hz, 1H), 2.44 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ : 192.2, 145.2, 134.8, 133.0, 132.0, 129.6, 128.5, 127.4, 123.0, 60.8, 58.7, 21.8; HRMS calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{BrO}_2$ 316.0099, found 316.0091.

辅助材料(Supporting Information) 产物 **2a~2q** 的核磁共振谱图. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] Lattanzi, A.; Russo, A. *Tetrahedron* **2006**, 62, 12264.
- [2] (a) Parker, R. E.; Isaacs, N. S. *Chem. Rev.* **1959**, 59, 737.
(b) Adger, B. M.; Barkley, J. V.; Bergeron, S.; Cappi, M. W.; Flowerdew, B. E.; Jackson, M. P.; McCague, R.; Nugent, T. C.; Roberts, S. M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1997**, 3501.
(c) Bhat, B. A.; Puri, S. C.; Qurishi, M. A.; Dhar, K. L.; Qazi, G. N. *Synth. Commun.* **2005**, 35, 1135.
- [3] (a) Yamaguchi, K.; Mori, K.; Mizugaki, K.; Ebitani, K.; Kaneda, K. *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 6897.
(b) Porter, M. J.; Skidmore, J. *Chem. Commun.* **2000**, 14, 1215.
- [4] (a) Zhang, W.; Zhang, J.; Liu, Y. *Synlett* **2013**, 24, 2709.
(b) Zhang, J.; Wu, D.; Chen, X.; Liu, Y. *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 4799.
(c) Zhang, J.; Wang, H.; Ren, S.; Zhang, W.; Liu, Y. *Org. Lett.* **2015**, 17, 2920.
- [5] Gezezen, H.; Dingil, A.; Ceylan, M. *J. Heterocycl. Chem.*, **2010**, 47, 1017.
- [6] Adam, W.; Hadjarapoglou, L.; Smerz, A. *Chem. Ber.* **1991**, 124, 227.
- [7] Kumar, C. V.; Ramaiah, D.; Das, P. K.; George, M. V. *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 2818.
- [8] Jin, H.; Zhao, H.; Zhao, F.; Li, S.; Liu, W.; Zhou, G.; Tao, K.; Hou, T. *Ultrason. Sonochem.* **2008**, 16, 304.
- [9] Xiang, M.; Ni, X.; Yi, X.; Zheng, A.; Wang, W.; He, M.; Xiong, J.; Liu, T.; Ma, Y.; Zhu, P.; Zheng, X.; Tang, T. *ChemCatChem* **2015**, 7, 521.
- [10] Krohnke, F.; Schulze, A. *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1939**, 72B, 2000.
- [11] Lakouraj, M. M.; Movassagh, B.; Bahrani, K. *Synth. Commun.* **2001**, 31, 1239.
- [12] Li, J.-L.; Liu, X.-F.; Yin, Y.; Du, C. *Org. Commun.* **2009**, 2, 1.
- [13] Li, J.; Liu, X.; Liu, X.; Li, L. *Chin. J. Org. Chem.* **2008**, 28, 2162 (in Chinese).
(李记太, 刘献锋, 刘晓茹, 李玲, 有机化学, **2008**, 28, 2162.)
- [14] Zolfigol, M. A.; Chehardoli, G.; Shiri, M. *React. Funct. Polym.* **2007**, 67, 723.

(Qin, X.)