铜(I)催化偕二取代芳香烯烃氧化成酮的反应研究

徐 星 关耀辉 徐东成 李新生*

(浙江师范大学化学与生命科学学院 金华 321004)

摘要 以吡啶为溶剂, 溴化亚铜作催化剂, 催化偕二取代烯烃氧化成酮, 并获得良好的产率(31%~95%)。该反应具有操作简单、催化剂量少、选择性及产率高等优点, 为芳香端烯的断键氧化提供了好的选择。

关键词 溴化亚铜; 偕二取代烯烃; 氧化成酮

Copper(I)-Catalyzed Oxidation of Disubstituted Aromatic Alkenes to Ketones

Xu, Xing Guan, Yaohui Xu, Dongcheng Li, Xinsheng*

(College of Chemistry and Life Science, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004)

Abstract Oxidation of 1,1-disubstituted alkenes to ketones in pyridine with CuBr as catalyst in high yields (31%~95%) was discovered. The reaction, simple operation, low catalyst loading, excellent selectivity and yields provided a good choice for the oxidative cleavage of aromatic terminal olefins to ketones.

Keywords CuBr; disubstituted alkene; oxidation; ketone; catalyst

烯烃的氧化在有机合成中具有重要的作用, 对合成药物中间体来说也是关键的一步。烯烃除了可以氧化成邻二醇^[1]和环氧类^[2]化合物外, 将其断键氧化成醛酮类化合物也是其重要的一类反应。目前已经有很多方法能完成这个反应, 其中, 臭氧氧化就是经典的一种^[3], 然而, 出于安全性的考虑, 这种方法的运用和发展都受到了限制^[4]。很多过渡金属, 如钨^[5]、钼^[6]、锰^[7]、钨^[8]、铈^[9]、钼^[10]、铁^[11]、金^[12]和铜^[13]也被应用于这类反应, 还有无金属催化的方法也已有报道^[14]。尽管目前的烯烃断键氧化已经取得了很大的成就, 但是简便操作, 经济高效的氧化方法仍需进行探索。

1 结果与讨论

1.1 反应条件的优化

以 1,1-二苯乙烯为原料, 溴化亚铜为催化剂进行反应条件的优化。实验探索了各类含氮配体及其用量(图 1)、温度、溶剂、氧化剂等因素对反应的影响。

图 1 配体 L₁~L₇Figure 1 Ligands L₁~L₇

反应结果见表 1。以甲苯为溶剂, 我们对不同的含氮配体进行一系列的筛选(表 1, Entries 1~7), 发现吡啶和联吡啶^[15]在作配体时都具有良好的产率, 考虑到成本因素, 我们选择吡啶作配体, 且当其用量为 0.1 equiv. 时, 反应已达到好的效果(表 1, Entries 1, 8, 9)。在反应过程中, 我们发现少量水对反应影响较大(表 1, Entry 10), 当向体系中加入 0.05 mL 水时, 氧化产率明显提高。除甲苯外, 我们也尝试了其他溶剂, 包括吡啶、乙醇、

* E-mail: ssky33@zjnu.cn

Received September 26, 2015; revised December 11, 2015; published online December 15, 2015.

Project supported by the Master Innovation Training Project of Zhejiang Province.

浙江省化学重中之重研究生创新训练资助项目。

甲醇、四氢呋喃等(表 1, Entries 14~21), 其中, 吡啶作溶剂时, 氧化产率高达 93%. 对催化剂而言, 不同的铜(I)盐对反应的催化效果也不同(表 1, Entries 14, 22~23), 其中, 溴化亚铜的催化效果最好. 氧化剂对反应影响很大(表 1, Entries 11~14, 19, 24~25), 过氧化叔丁醇(TBHP)比二叔丁基过氧化物(DTBP)在反应中表现出更好的氧化能力, 且当其用量为 3.0 equiv.时, 氧化效果最佳. 温度对反应的影响较为显著(表 1, Entries 14, 26~27), 温度越高, 反应越快, 产率也越高.

1.2 底物拓展

为了探索该反应的适用范围, 在上述最佳反应条件下, 我们选择偕二取代的烯烃进行研究.

实验结果表明(表 2), 苯环上取代基的电子效应对该反应影响不大, 吸电子基可以提高反应速率(表 2,

Entries 1~12), 对位取代比间位取代反应活性更高, 产率更高(表 2, Entries 1, 2, 5, 6, 9, 10). 当把其中一个芳基换成甲基, 反应能够顺利进行, 但反应速率变慢, 产率降低(表 2, Entries 13~18). 当把 1,1-二取代换成 1,2-二取代或单取代烯烃时, 反应不能进行(表 2, Entries 19, 20). 烷基取代的烯烃不发生该反应(表 2, Entry 21). 底物的空间位阻对该反应影响较大(表 2, Entries 3, 22~23), 空间位阻增大, 使该反应产率降低.

2 结论

以铜(I)催化的具有特殊结构的偕二取代端烯氧化成酮, 该反应具有较高的选择性和良好的反应产率, 高效、简便地获得相对应的酮类化合物, 避免了昂贵配体的使用, 是一种不错的氧化方法.

表 1 不同条件对反应的影响^a

Table 1 The effect of different reaction parameters

$\text{Ph}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 \xrightarrow[\text{Ligand}]{\text{Catalyst, Oxidant}} \text{Ph}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$							
Entry	Solvent	Temp./°C	Cat. (equiv.)	L (equiv.)	Water/mL	Oxidant (equiv.)	Yield ^b /%
1	Toluene	80	CuBr (0.05)	L ₁ (0.1)	—	TBHP (2.0)	58
2	Toluene	80	CuBr (0.05)	L ₂ (0.1)	—	TBHP (2.0)	59
3	Toluene	80	CuBr (0.05)	L ₃ (0.1)	—	TBHP (2.0)	54
4	Toluene	80	CuBr (0.05)	L ₄ (0.1)	—	TBHP (2.0)	35
5	Toluene	80	CuBr (0.05)	L ₅ (0.1)	—	TBHP (2.0)	26
6	Toluene	80	CuBr (0.05)	L ₆ (0.1)	—	TBHP (2.0)	47
7	Toluene	80	CuBr (0.05)	L ₇ (0.1)	—	TBHP (2.0)	57
8	Toluene	80	CuBr (0.05)	L ₁ (0.05)	—	TBHP (2.0)	38
9	Toluene	80	CuBr (0.05)	L ₁ (0.15)	—	TBHP (2.0)	59
10	Toluene	80	CuBr (0.05)	L ₁ (0.1)	0.05	TBHP (2.0)	71
11	Toluene	80	CuBr (0.05)	L ₁ (0.1)	0.05	TBHP (1.0)	49
12	Toluene	80	CuBr (0.05)	L ₁ (0.1)	0.05	TBHP (3.0)	82
13	Toluene	80	CuBr (0.05)	L ₁ (0.1)	0.05	TBHP (4.0)	82
14	Pyridine	80	CuBr (0.05)	—	0.05	TBHP (3.0)	93
15	EtOH	80	CuBr (0.05)	L ₁ (0.1)	0.05	TBHP (3.0)	42
16	CH ₃ OH	80	CuBr (0.05)	L ₁ (0.1)	0.05	TBHP (3.0)	63
17	C(CH ₃) ₃ OH	80	CuBr (0.05)	L ₁ (0.1)	0.05	TBHP (3.0)	78
18	THF	80	CuBr (0.05)	L ₁ (0.1)	0.05	TBHP (3.0)	37
19	30% H ₂ O ₂	80	CuBr (0.05)	L ₁ (0.1)	—	—	36
20	H ₂ O	80	CuBr (0.05)	L ₁ (0.1)	—	TBHP (3.0)	39
21	—	80	CuBr (0.05)	L ₁ (0.1)	0.05	TBHP (3.0)	47
22	Pyridine	80	CuCl (0.05)	—	0.05	TBHP (3.0)	79
23	Pyridine	80	CuI (0.05)	—	0.05	TBHP (3.0)	89
24	Pyridine	80	CuBr (0.05)	—	0.05	DTBP (3.0)	67
25	Pyridine	80	CuBr (0.05)	—	0.05	—	—
26	Pyridine	30	CuBr (0.05)	—	0.05	TBHP (3.0)	78
27	Pyridine	55	CuBr (0.05)	—	0.05	TBHP (3.0)	82
28	Pyridine	80	CuBr (0.02)	—	0.05	TBHP (3.0)	68
29	Pyridine	80	CuBr (0.08)	—	0.05	TBHP (3.0)	93

^a 反应条件: 烯烃(0.5 mmol), 催化剂(0.025 mmol), 反应温度 80 °C, 反应时间 12 h, 溶剂 1.5 mL; ^b 分离产率.

表 2 不同底物的氧化反应考察^a
Table 2 Oxidation of different substrates

Entry	R ¹	R ²	R ³	2	Time/h	Yield ^b /%
1	C ₆ H ₅	4-ClC ₆ H ₄	H	2a	3	92
2	C ₆ H ₅	3-ClC ₆ H ₄	H	2b	3	84
3	C ₆ H ₅	4-MeC ₆ H ₄	H	2c	3	89
4	C ₆ H ₅	4-MeOC ₆ H ₄	H	2d	3	90
5	4-ClC ₆ H ₄	4-ClC ₆ H ₄	H	2e	2	95
6	4-ClC ₆ H ₄	3-ClC ₆ H ₄	H	2f	2	87
7	4-ClC ₆ H ₄	4-MeC ₆ H ₄	H	2g	2	89
8	4-ClC ₆ H ₄	4-MeOC ₆ H ₄	H	2h	2	91
9	4-FC ₆ H ₄	4-ClC ₆ H ₄	H	2i	2	93
10	4-FC ₆ H ₄	3-ClC ₆ H ₄	H	2j	2	88
11	4-FC ₆ H ₄	4-MeC ₆ H ₄	H	2k	2	87
12	4-FC ₆ H ₄	4-MeOC ₆ H ₄	H	2l	2	88
13	4-ClC ₆ H ₄	CH ₃	H	2m	5	81
14	3-ClC ₆ H ₄	CH ₃	H	2n	5	86
15	4-MeC ₆ H ₄	CH ₃	H	2o	5	79
16	4-MeOC ₆ H ₄	CH ₃	H	2p	5	83
17	C ₆ H ₅	CH ₃	H	2q	5	85
18	2-Naphthyl	CH ₃	H	2r	5	89
19	4-MeOC ₆ H ₄	H	H	2s	10	— ^c
20	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	2t	10	— ^c
21	Cyclohexyl	Cyclohexyl	H	2u	10	— ^c
22	2-MeC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	2v	3	63
23	2-MeC ₆ H ₄	2-MeC ₆ H ₄	H	2w	3	31

^a 反应条件: 烯炔(0.5 mmol), CuBr (0.025 mmol), TBHP (0.3 mL, 5 mol·L⁻¹ in decane), 反应温度 80 °C, 吡啶(1.5 mL), 水(0.05 mL); ^b 分离产率; ^c 加热搅拌, 无反应发生

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

Bruker600M 核磁共振仪(以 TMS 为内标, CDCl₃ 为溶剂); 数字显示微熔点测定仪; 试剂均为市售分析纯或化学纯。

3.2 实验方法

在反应试管中加入芳香烯炔 **1** (0.5 mmol)、催化剂 CuBr (0.025 mmol)、TBHP (0.3 mL, 5 mol·L⁻¹ in decane)、水(0.05 mL)和吡啶(1.5 mL), 放置 80 °C 的油浴锅中进行反应, TLC 跟踪反应进程, 当原料反应完全后, 停止反应, 转移至 150 mL 分液漏斗中, 二氯甲烷萃取 (20 mL×3), 合并有机相, 旋干, 硅胶柱层析分离纯化, 即可得到产物 **2**。

4-氯二苯甲酮(**2a**)^[16]: 白色固体, 产率 92%. m.p. 77~78 °C; ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 7.77~7.72 (m, 4H), 7.640~7.57 (m, 1H), 7.49~7.44 (m, 4H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 195.5, 138.9, 137.3, 135.9, 132.7, 131.5, 129.9, 128.7, 128.4.

3-氯二苯甲酮(**2b**)^[16]: 白色固体, 产率 84%. m.p. 83~84 °C; ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 7.80~7.77 (m, 3H), 7.68~7.65 (m, 1H), 7.63~7.59 (m, 1H), 7.58~7.54 (m, 1H), 7.50 (t, *J*=7.8 Hz, 2H), 7.42 (t, *J*=7.8 Hz, 1H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 195.3, 139.3, 136.9, 134.6, 132.9, 132.4, 130.0, 129.9, 129.7, 128.5, 128.1.

4-甲基二苯甲酮(**2c**)^[17]: 白色固体, 产率 89%. m.p. 59~60 °C; ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 7.77 (d, *J*=7.2 Hz, 2H), 7.71 (d, *J*=8.1 Hz, 2H), 7.55 (t, *J*=7.4 Hz, 1H), 7.45 (t, *J*=7.7 Hz, 2H), 7.26 (d, *J*=8.2 Hz, 2H), 2.42 (s, 3H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 196.5, 143.3, 137.9, 134.9, 132.2, 130.3, 129.9, 129.0, 128.3, 21.7.

4-甲氧基二苯甲酮(**2d**)^[16]: 淡黄色固体, 产率 90%. m.p. 61~62 °C; ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 7.82 (d, *J*=8.8 Hz, 2H), 7.74 (d, *J*=7.0 Hz, 2H), 7.56~7.52 (m, 1H), 7.45 (t, *J*=7.7 Hz, 2H), 6.95 (d, *J*=8.9 Hz, 2H), 3.85 (s, 3H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 195.5, 163.3, 138.3, 132.6, 131.9, 130.1, 129.7, 128.2, 113.6, 55.5.

4,4'-二氯二苯甲酮(**2e**)^[17]: 白色固体, 产率 95%.

m.p. 147~148 °C; ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.63 (d, $J=8.5$ Hz, 4H), 7.37 (d, $J=8.5$ Hz, 4H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 194.2, 139.2, 135.5, 131.3, 128.8.

3,4'-二氯二苯甲酮(**2f**)^[16]: 淡黄色固体, 产率 87%. m.p. 112~113 °C; ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.74 (d, $J=8.6$ Hz, 3H), 7.64~7.62 (m, 1H), 7.58~7.56 (m, 1H), 7.47 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 7.43 (t, $J=7.8$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 194.0, 139.4, 138.9, 135.2, 134.7, 132.6, 131.4, 129.8, 128.9, 128.0.

4-氯-4'-甲基二苯甲酮(**2g**)^[17]: 白色固体, 产率 89%. m.p. 128~129 °C; ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.72 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.68 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 7.43 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.27 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 2.43 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 195.2, 143.5, 138.6, 136.2, 134.5, 131.4, 130.2, 129.1, 128.6, 21.7.

4-氯-4'-甲氧基二苯甲酮(**2h**)^[16]: 白色固体, 产率 91%. m.p. 124~125 °C; ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.79 (d, $J=8.9$ Hz, 2H), 7.70 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 7.44 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 6.96 (d, $J=8.9$ Hz, 2H), 3.88 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 194.2, 163.4, 138.3, 136.6, 132.5, 131.2, 129.8, 128.5, 113.7, 55.5.

4-氯-4'-氟二苯甲酮(**2i**)^[17]: 白色固体, 产率 93%. m.p. 114~115 °C; ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.83~7.80 (m, 2H), 7.73~7.71 (m, 2H), 7.47~7.45 (m, 2H), 7.18~7.15 (m, 2H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 194.0, 165.5 (d, $J=253.2$ Hz, 1C), 134.0, 135.8, 133.5, 132.6 (d, $J=9.2$ Hz, 1C), 131.3, 128.7, 115.6 (d, $J=21.9$ Hz, 1C).

3-氯-4'-氟二苯甲酮(**2j**)^[21]: 白色固体, 产率 88%. m.p. 126~127 °C; ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.85~7.81 (m, 2H), 7.74 (t, $J=1.7$ Hz, 1H), 7.63 (d, $J=7.7$ Hz, 1H), 7.58~7.54 (m, 1H), 7.43 (t, $J=7.8$ Hz, 1H), 7.17 (t, $J=8.6$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 193.7, 165.6 (d, $J=253.5$ Hz, 1C), 139.2, 134.7, 133.2, 132.7 (d, $J=9.2$ Hz, 1C), 132.4, 129.7, 127.9, 115.7 (d, $J=21.8$ Hz, 1C).

4-氟-4'-甲基二苯甲酮(**2k**)^[17]: 白色固体, 产率 87%. m.p. 98~99 °C; ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.83~7.81 (m, 2H), 7.68 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 7.28 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.14 (t, $J=8.6$ Hz, 2H), 2.43 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 195.0, 165.3 (d, $J=252.2$ Hz, 1C), 143.3, 134.8, 134.2, 132.5 (d, $J=9.0$ Hz, 1C), 130.2, 129.0, 115.4 (d, $J=21.8$ Hz, 1C), 21.7.

4-氟-4'-甲氧基二苯甲酮(**2l**)^[18]: 白色固体, 产率 88%. m.p. 98~99 °C; ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ :

7.79 (dt, $J=8.9, 2.6$ Hz, 4H), 7.14 (t, $J=8.6$ Hz, 2H), 6.96 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 3.88 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 194.1, 165.1 (d, $J=251.6$ Hz, 1C), 163.3, 134.5, 132.4, 132.3 (d, $J=9.0$ Hz, 1C), 130.0, 115.3 (d, $J=21.8$ Hz, 1C), 113.7, 55.5.

4-氯苯乙酮(**2m**)^[19]: 白色液体, 产率 81%. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.89 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 7.43 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 2.59 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 196.8, 139.6, 135.4, 129.7, 128.9, 26.6.

3-氯苯乙酮(**2n**)^[19]: 淡黄色液体, 产率 86%. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.92 (t, $J=1.8$ Hz, 1H), 7.83 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 7.54~7.52 (m, 1H), 7.41 (t, $J=7.9$ Hz, 1H), 2.60 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 196.7, 138.6, 134.9, 133.0, 130.0, 128.4, 126.4, 26.6.

4-甲基苯乙酮(**2o**)^[19]: 无色透明液体, 产率 79%. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.85 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 7.25~7.24 (m, 2H), 2.56 (s, 3H), 2.40 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 197.8, 143.9, 134.7, 129.2, 128.4, 26.5, 21.6.

4-甲氧基苯乙酮(**2p**)^[19]: 白色固体, 产率 83%. m.p. 36~37 °C; ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.95~7.92 (m, 2H), 6.94~6.92 (m, 2H), 3.86 (s, 3H), 2.55 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 196.8, 163.5, 130.6, 130.3, 113.7, 55.5, 26.3.

苯乙酮(**2q**)^[19]: 浅黄色液体, 产率 85%. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.96~7.94 (m, 2H), 7.57~7.54 (m, 1H), 7.43 (t, $J=7.8$ Hz, 2H), 2.59 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 198.2, 137.1, 133.1, 128.6, 128.3, 26.6.

2-萘乙酮(**2r**)^[20]: 白色固体, 产率 89%. m.p. 54~55 °C; ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 8.45 (s, 1H), 8.06~7.99 (m, 1H), 7.95 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 7.87 (t, $J=8.1$ Hz, 2H), 7.63~7.51 (m, 2H), 2.71 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 198.1, 135.6, 134.5, 132.5, 130.2, 129.6, 128.5, 128.4, 127.8, 126.8, 123.9, 26.7.

2-甲基二苯甲酮(**2v**)^[16]: 无色油状液体, 产率 63%. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.85 (d, $J=9.5$ Hz, 2H), 7.61 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.48 (t, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.42 (t, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.36~7.31 (m, 2H), 7.28 (t, $J=7.7$ Hz, 1H), 2.38 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 198.7, 138.6, 137.8, 136.8, 133.2, 131.1, 130.3, 130.2, 128.6, 128.5, 125.3, 20.0.

2,2'-二甲基二苯甲酮(**2w**)^[16]: 浅黄色液体, 产率 31%. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.42 (t, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.33 (dd, $J=17.4, 7.7$ Hz, 4H), 7.23 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 2.48 (s, 6H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 200.8,

139.0, 138.2, 131.5, 131.1, 130.3, 125.4, 20.7.

辅助材料(Supporting Information) 氧化产物 **2a~2w** 的氢谱和碳谱. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] (a) Gultekin, M. S.; Çelik, M. *Org. Chem.* **2004**, *8*, 1159.
(b) Schröder, M. *Chem. Rev.* **1980**, *80*, 187.
(c) Kolb, H. C.; VanNieuwenzhe, M. S.; Sharpless, K. B. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2483.
- [2] (a) Zhang, W.; Loebach, J. L.; Wilson, S. R.; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2801.
(b) Irie, R.; Noda, K.; Ito, Y.; Matsumoto, N.; Katsuki, T. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 7345.
(c) Murase, N.; Hoshino, Y.; Oishi, M.; Yamamoto, H. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 338.
(d) Hoshino, Y.; Yamamoto, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10452.
(e) Makita, N.; Hoshino, Y.; Yamamoto, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 941.
(f) Zhang, W.; Yamamoto, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 286.
- [3] (a) Criegee, R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 745.
(b) Harries, C. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1905**, *343*, 311.
- [4] (a) Koike, K.; Inoue, G.; Fukuda, T. *J. Chem. Eng. Jpn.* **1999**, *32*, 295.
(b) Dorofeev, S. B.; Eletsii, A. V.; Smimov, B. M. *Sov. Phys. Dokl.* **1981**, *26*, 318.
(c) Ogle, R. A.; Schumacher, J. L. *Process Saf. Prog.* **1998**, *17*, 127.
- [5] Kaneda, K.; Haruna, S.; Imanaka, T.; Kawamoto, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1467.
- [6] (a) Travis, B. R.; Narayan, R. S.; Borhan, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3824.
(b) Yu, W.; Mei, Y.; Kang, Y.; Hua, Z.; Jin, Z. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3217.
(c) Whitehead, D. C.; Travis, B. R.; Borhan, B. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 3797.
(d) Nicolaou, K. C.; Adsool, V. A.; Hale, C. R. H. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1552.
- [7] Arasasingham, R. D.; He, G.-X.; Bruice, T. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7985.
- [8] Sato, K.; Aoki, L.; Noyori, R. *Science* **1998**, *281*, 1646.
- [9] Hermann, W. A.; Weskamp, T.; Zoller, J. P.; Fischer, R. W. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *153*, 49.
- [10] Wang, A.; Jiang, H. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 2321.
- [11] (a) Shaikh, T. M.; Hong, F.-E. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 1491.
(b) Ma, S.; Liu, J.; Li, S.; Chen, B.; Cheng, J.; Kuang, J.; Liu, Y.; Wan, B.; Wang, Y.; Ye, J.; Yu, Q.; Yuan, W.; Yu, S. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 1005.
- [12] Xing, D.; Guan, B.; Cai, G.; Fang, Z.; Yang, L.; Shi, Z. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 693.
- [13] (a) Hossain, M. M.; Shyu, S.-G. *Tetrahedron* **2014**, *70*, 251.
(b) Gu, L.; Liu, J.; Zhang, H. *Chin. J. Chem.* **2014**, *32*, 1267.
- [14] (a) Miyamoto, K.; Tada, N.; Ochiai, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2772.
(b) Miyamoto, K.; Sei, Y.; Yamaguchi, K.; Ochiai, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1382.
- [15] Hossain, M. M.; Huang, W.-K.; Chen, H.-J.; Wang, P.-H.; Shyu, S.-G. *Green Chem.* **2014**, *16*, 3013.
- [16] Schmink, Jason R.; Krska, Shane W. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19574.
- [17] Miao, T.; Wang, G.-W. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 9501.
- [18] Liao, Y.-X.; Hu, Q.-S. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 6986.
- [19] Ruan, J.-W.; Li, X.-M.; Saidi, O.; Xiao, J.-L. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2424.
- [20] Dohi, T.; Fukushima, K.-I.; Kamitanaka, T.; Morimoto, K.; Takenaga, N.; Kita, Y. *Green Chem.* **2014**, 1493.
- [21] Joshi, K. C.; Giri, S. *J. Ind. Chem. Soc.* **1963**, *40*, 42.

(Li, L.; Fan, Y.)