2006 年第 26 卷 有 机 化 学 Vol. 26, 2006
第 12 期, 1623～1630 Chinese Journal of Organic Chemistry No. 12, 1623～1630

• 综述与进展 •

2-碘酰基苯甲酸(2-Iodoxybenzoic acid, IBX)在有机合成中的应用

覃开云 苏桂发* 饶万平 谭光明
(广西师范大学化学化工学院 桂林 541004)

摘要 综述了近年来 2-碘酰基苯甲酸(2-iodoxybenzoic acid, IBX)在有机合成中的应用, 重点评述了 IBX 对醇类、含氮有机物、含硫有机物、连接在芳环上的碳原子的氧化反应, 探讨了 IBX 在 *α*,*β*-不饱和羰基化合物和内酯合成中的应用, 这些反应具有反应条件温和、产率高、选择性好等优点. 简单介绍了 IBX 的一些新衍生物的合成及应用.

关键词 2-碘酰基苯甲酸(IBX); 有机合成; 应用

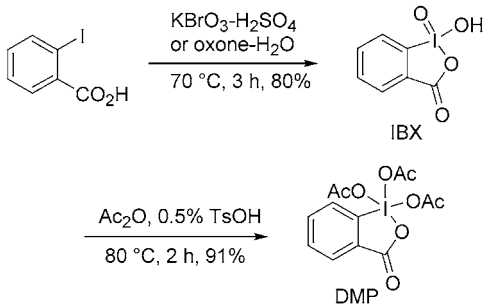
Application of 2-Iodoxybenzoic Acid (IBX) in Organic Synthesis

QIN, Kai-Yun SU, Gui-Fa* RAO, Wan-Ping TAN, Guang-Ming
(*College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi Normal University, Guilin 541004*)

Abstract This paper reviews the applications of 2-iodoxybenzoic acid (IBX) in organic synthesis, focusing on the oxidations of IBX with alcohols, nitrogen-containing, sulfur-containing organic compounds, selective oxidation at carbon adjacent to aromatic systems, preparations of *α*,*β*-unsaturated carbonyl compounds and lactones, *etc*. These reactions take place in mild conditions, in high yields, and with high chemoselecticity. IBX-amide, IBX-ester and polymer-supported IBX analogues, which are mild, non-explosive, highly soluble, and/or recyclable, are also discussed.

Keywords 2-iodoxybenzoic acid (IBX); organic synthesis; application

近 20 年来, 高价碘试剂作为氧化剂, 因其具有反应条件温和、产率高、选择性好、对环境友好等特点而得到越来越多化学家的关注[1]. 1,1,1-三乙氧酰基-1,1-二羟基-1,2-苯碘酰-3(1*H*)-酮(DMP, Dess-Martin periodinane)是一种典型的高价碘试剂, 在有机合成上已经得到广泛的应用. 将 2-碘酰基苯甲酸(2-iodoxybenzoic acid, IBX)与乙酸和乙酸酐的混合溶液加热即可得到 DMP (Scheme 1)[2]. IBX 于 1893 年被合成出来, 至今已有 112 年的历史, 但由于它在大多数常见的有机溶剂中的溶解度很低, 有关它的应用的报道很少[3]. 1994 年 Frigerio 发现 IBX 易溶于 DMSO, 用它来氧化醇以及 1,2-邻二醇效果很好[4], 从而揭开了 IBX 在有机合成中的应用的新篇章. 作为氧化剂, IBX 在 DMSO 中氧化伯醇和仲醇表现出与 DMP 相似的性质, 而当醇具有多官能团时 IBX 比



Scheme 1

DMP 具有更好的选择性[5]; 此外, DMP 不稳定, 不能长时间保存, 必须在使用前制备, 使用起来很不方便. IBX 是一个便宜的、温和的氧化剂, 易于制备, 用溴酸钾或者 Oxone ($2KHSO_5$-$KHSO_4$-K_2SO_4)氧化邻碘苯甲酸即可

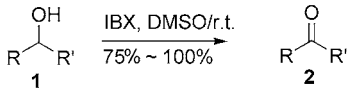
* E-mail: edward_su75@163.com; Tel.: 0773-5846782.
Received April 19, 2005; revised March 10, 2006; accepted April 5, 2006.
广西“新世纪十百千人才工程”(No. 2004219)资助项目.

制得 IBX (Scheme 1)[6], 在空气中稳定, 可以长期保存, 进行反应时不需要惰性气体保护, 甚至可以在水的存在下进行反应, 操作简便, 产率高、选择性好, 在反应过程中很多官能团都不受影响[7]. 本文对近年来 IBX 在有机合成中的应用情况进行综述.

1 IBX 与醇的反应

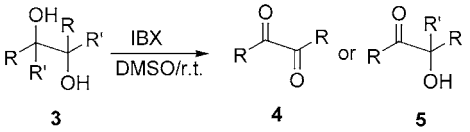
1.1 IBX 在 DMSO 中与醇的反应

把羟基氧化成羰基是有机合成中很重要的转化反应, 有许多方法可以在不同的实验条件下实现这一转化. 在 DMSO 或 DMSO/THF 溶液中, IBX 在室温下可以很快地将伯醇和仲醇氧化分别得到醛和酮, 而伯醇不会被继续氧化生成羧酸, 有效地杜绝了副产物羧酸的生成. 在相同条件下, IBX 将 1,2-二醇氧化得到 α-酮醇或 α-二酮, 而 1,2-二醇的 C—C 键没有被氧化裂解. 在反应过程中, 不需要对氨基进行保护, 不会破坏呋喃、吡啶、吲哚等杂环, 硅醚、硫醚、烯丙基、烯、炔、缩醛、酮缩硫醇、酯基、酰胺基等官能团在反应中都不受影响[4,7] (Eqs. 1 和 2).



(1)

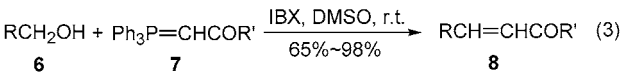
R, R' = H, alkyl, aryl, heteroaryl



(2)

R, R' = H, alkyl, aryl, heteroaryl

苄基、烯丙基、炔丙基醇以及二醇在稳定的 Wittig 试剂存在下被 IBX 氧化一釜反应即可得到 α,β-不饱和酯. 如果中间体醛不稳定或者难以分离, 这个方法显得特别有用(Eq. 3) [8].

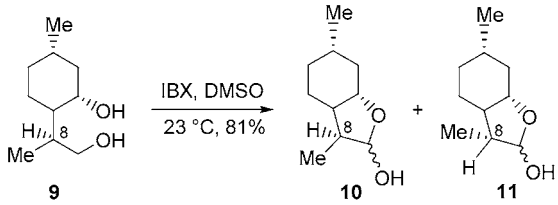


(3)

RCH_2OH = benzylic, allylic, propargylic alcohols, diols, 2'-deoxynucleoside, *etc.*

R' = Ph, OEt

Corey 在合成一个天然萜类化合物时, 需要以 1,4-二醇 **9** 作为前体合成具有手性的 γ-内半缩醛 **10**, 此前文献报道的由二醇选择性氧化的方法经一步反应不能得到令人满意的结果. Corey[9]利用 IBX 在 DMSO 中氧化 1,4-二醇 **9** 只需一步反应就可以得到 γ-内半缩醛 **10**, 产率为 81%; 氧化 **9** 的(C8)非对映异构体, 得到 γ-内半缩醛 **11**, 产率为 85%, 反应具有立体选择性(Eq. 4).



(4)

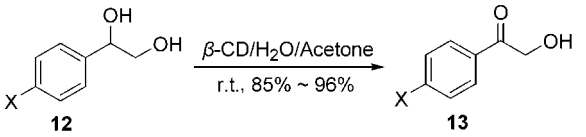
在抗真菌剂 GM222712 的全合成中, IBX 选择性氧化二醇生成内半缩醛的特性得到了巧妙的应用[10].

IBX 对醇的氧化反应通常是在 DMSO 或 DMSO/THF 溶液中进行的, More 和 Finney 发现, 简单地加热(80 ℃)醇、IBX 和有机溶剂(如乙酸乙酯、氯仿、苯、乙腈、丙酮、二氯甲烷等)的混合物, 可将伯醇和仲醇氧化成相应的醛酮; 反应结束后过滤除去不溶的副产物和溶剂即可得到相应的羰基化合物, 产率为 90%～100%[11].

最近发现, IBX-DMF 是一个优秀的氧化剂, 可以把各种各样的酚氧化成邻醌. IBX-DMF 的这一特性已被用于药物的全合成中[12].

离子液体具有许多独特的性质, 是一种很好的绿色溶剂, 也是近年来有机合成的研究热点之一[13]. 陈振初[14]研究了在少量水存在下, IBX 在离子液体[bmim]Cl 中对醇的氧化反应. Yadav[15]和 Tandon[16]分别研究了 IBX 在离子液体中对醇的氧化反应. 与在 DMSO 中的氧化反应相比, 速率更快、产率更高、选择性更好. 使用易得的、可回收的离子液体作为溶剂进行 IBX 的反应, 操作简便、对环境友好.

此外, Rao[17]以水和丙酮 (86∶14, V∶V)溶液为溶剂, 在 β-环糊精(β-CD)的超分子催化下, IBX 在室温下将醇氧化成相应的醛酮, 产率高达 85%～98%. 1-芳基取代的邻二醇被氧化成羟酮, 一般是苄基上的羟基被氧化(Eq. 5).



(5)

X = H, Cl, Me, NO_2

1.2 IBX 在无溶剂条件下与醇的反应

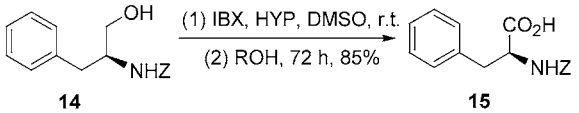
Moorthy[18]研究了 IBX 在无溶剂条件下对烯丙醇和苄醇的氧化反应. 在无溶剂条件下, IBX 与伯醇 (1.25∶1, 物质的量比)在 60～70 ℃反应得到相应的醛, 产率可达 72%～95%. 如果 IBX 过量较多, 或在高于 90 ℃下反应, 有一部分醛会被氧化成羧酸. 在相同的条件下, 仲醇被氧化得到相应的酮, 产率也比较高.

但在无溶剂条件下, IBX 仅限于氧化烯丙醇和苄醇, 脂肪族醇不反应. 另外, 只适用于小剂量的反应, 不适于大规模的合成反应; 如果反应温度比较高, 有爆炸的

危险[19].

1.3　IBX 直接氧化伯醇得到羧酸的反应

前面我们提到，在DMSO中用IBX氧化伯醇得到相应的醛，醛不会被继续氧化成羧酸. 但在有 O-亲核试剂如 2-羟基吡啶(HYP), *N*-羟基琥珀酰亚胺(NHS)或 1-羟基苯并三唑(HOBt)的存在下，IBX 在室温下就可以把伯醇直接氧化成羧酸，产率为 64%～95% [20]. 利用这一反应可以将 N-保护的 *β*-氨基醇直接氧化成相应的氨基酸而没有外消旋化现象发生(Eq. 6).



(6)

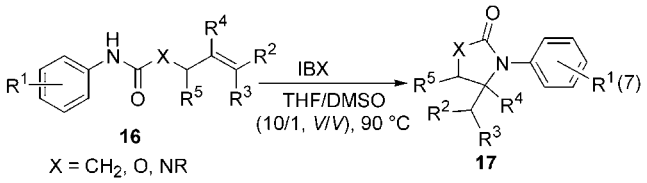
将伯醇氧化成羧酸的方法很多，但都有各自的缺点[21]. 例如 TEMPO/NaOCl/$NaOCl_2$ 法，富电子的芳醇基本不会被氧化，同时还会伴随着芳环的氯代这一副反应；Sharpless-Katsuki 法以及近年报道的钯氧化醇制备羧酸的方法，如果底物含有双键还要求有特殊的反应条件. 利用 IBX 和 O-亲核试剂在 DMSO 中氧化伯醇制备羧酸，反应条件温和、产率高，同时避免了使用有毒的金属试剂，而且反应的选择性好，底物中许多的官能团都不受影响.

2　IBX 与含氮有机化合物的反应

2.1　IBX 在不饱和 *N*-芳基酰胺、氨基甲酸酯、脲的关环反应中的应用

构建C—N键的方法有：通过N-亲核试剂对O-官能团的取代[22]，羰基官能团的重排[23]，以及还原氨基化等. 但把N直接连接到没有O连接的C上而不产生无害的副产物的方法不多[24].

Nicolaou 利用 IBX 与不饱和 *N*-芳基酰胺、氨基甲酸酯、脲反应得到各种含氮五元杂环化合物，用这个方法选择性地把 N-官能团连接到没有活化的烯键上，形成新的 C—N 键. 这在合成 *γ*-内酰胺、环状氨基甲酸酯、氨基糖等重要的结构单元和中间体上有着巧妙应用[1e, 25, 26] (Eq. 7).



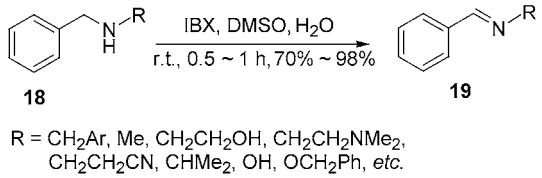
(7)

反应按 SET (single electron transfer)机理[1e,27]进行，THF 在反应中既作为溶剂又作为 H 的供体参与了反应. 这些反应操作简便，加上反应原料易得，这可用在建立用于生物筛选和药物发现的小分子库. 这个构建 C—N 键的新方法，也可用于天然和非天然的生物碱的合成.

2.2　IBX 在胺氧化脱氢反应中的应用

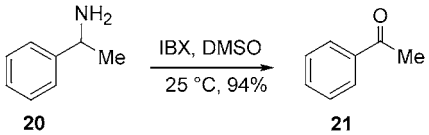
将胺氧化成亚胺是个很有用的转化，相关的文献报道也不少，但是每一种方法都有一些重大的缺陷[28]. 在有机合成中缺少一个温和而又通用的氧化胺的方法，这种状况是十分奇怪的，因为通过胺的氧化可以很容易地制备亚胺和肟等结构单元，而这些结构单元在许多杂环化合物的合成中具有重要的用途[29].

为此，Nicolaou[30]对 IBX 与苄胺的反应做了研究，发现 IBX 在很温和的条件下就可以将仲胺氧化成亚胺，反应所用时间短，而且产率很高，具有选择性(Eq. 8).



(8)

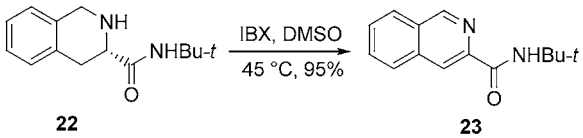
但是，伯胺与 IBX 反应得到的不是亚胺而是酮(Eq. 9).



(9)

2.3　IBX 在含氮杂环化合物的芳构化反应中的应用

许多具有生物活性的天然产物以及药物都是含氮的杂环化合物，因此含氮芳香杂环化合物的合成方法受到化学家们广泛的关注[31]. 利用IBX可以由环状的胺合成咪唑、异喹啉、吡啶和吡咯等取代芳香杂环化合物(Eq. 10)[30].



(10)

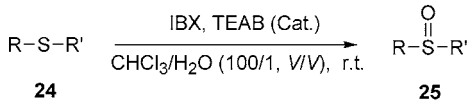
3　IBX 与含硫有机化合物的反应

3.1　IBX 氧化硫醚为亚砜

亚砜是一种很有用的化合物，通过一系列的反应可以将亚砜转化成许多有机硫化物，这些转化在药物和硫取代的天然产物的合成中是很有用的[32]. 把硫醚氧化成亚砜，通常都要严格控制反应条件，包括控制好氧化剂的用量，以减少副产物砜的形成[33].

在催化量的溴化四乙基铵(TEAB)的存在下，Aka-

manchi 利用 IBX 将硫醚氧化得到亚砜, 产率几乎是定量的, 没有观察到砜的形成(Eq. 11). 如果不加 TEAB, 反应比较慢, 需要 12～36 h.



(11)

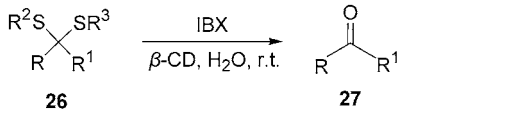
这些反应条件温和, 具有选择性, 所需时间短(通常 20～30 min), 而且在反应过程中双键、羧基、酯基、羟基、氨基、腈基等许多官能团都不受影响[34].

3.2 IBX 在硫代缩醛(酮)去保护反应中的应用

把羰基转化为硫代缩酮(醛)是保护羰基的一种常见的方法[35]. 但是, 它们的去保护就比较困难, 通常的方法需要用到苛刻的氧化条件或者汞盐[36], 因此有必要找到一种毒性小的较为温和的试剂.

中国科学院上海有机化学研究所的伍贻康[37]以 DMSO 作为溶剂再滴加痕量的水, 利用 IBX 把硫代缩酮(醛)转化为相应的羰基化合物; Nicolaou 的研究则表明, IBX 在 DMSO-水(9∶1, *V*∶*V*) 中也可以很容易地把硫代缩酮(醛)转化为相应的羰基化合物[30]. 这些反应具有条件温和, 产率较高等特点.

Rao[38]以丙酮−水(2∶15, *V*∶*V*)作为溶剂, 在 *β*-环糊精(*β*-CD)的催化下, 利用 IBX 把硫代缩酮(醛)水解为相应的羰基化合物. 反应在室温下即可进行, 产率高达 85%～94%. 并且卤原子、亚硝基、羟基、烷氧基、共轭双键等在反应中不受影响(Eq. 12).



(12)

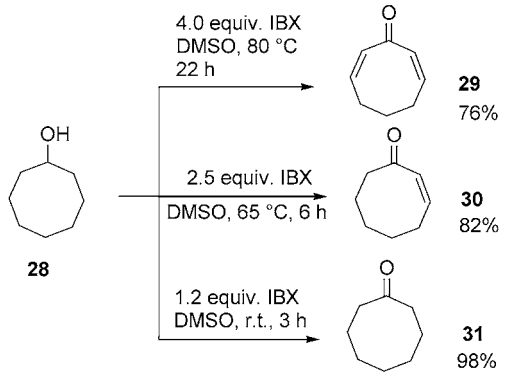
R = aryl; R^1 = H , alkyl, aryl;
R^2 = R^3 = Et, Ph or R^2, R^3 together = $(CH_2)_2$, $(CH_2)_3$

4 IBX 氧化醛和酮制备 *α*,*β*-不饱和羰基化合物

在有机化学中 *α*,*β*-不饱和羰基化合物是一类常见而又有用的化合物, 但是它们的合成有时却是一项繁杂而困难的工作. 在过去就有不少关于它们的一些合成方法的报道[39]. 一个常用的方法是先由羰基化合物制备烯醇硅醚, 然后再用钯催化氧化得到 *α*,*β*-不饱和羰基化合物[40]. 另一个方法是利用硒试剂, 通过一到两步反应制备[41].

Nicolaou[42]从饱和醇或醛酮出发, 在 55～85 ℃下利用 IBX 实现了相应的 *α*,*β*-不饱和羰基化合物的一步合成, IBX 一般选择性地氧化苄基碳或类似的被活化的位置. 加入配体与 IBX 形成复合物可以调控 IBX 的氧化活性. 如果用 IBX 和 *N*-氧化物如 4-甲氧基吡啶-*N*-氧化物(MPO)组成的络合物代替 IBX, 则在室温下就可以把醇、醛酮或烯醇硅醚氧化成 *α*,*β*-不饱和羰基化合物[1f, 43].

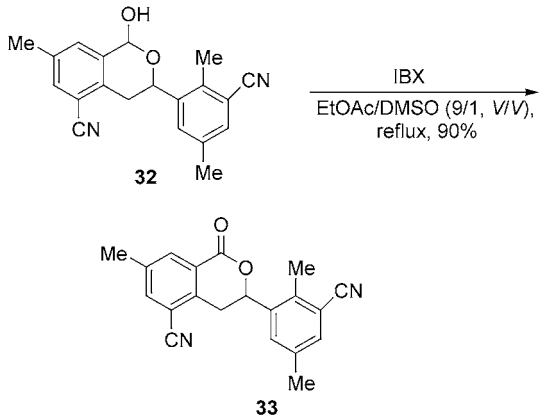
用这些方法合成 *α*,*β*-不饱和羰基化合物, 反应条件温和、速率快、产率高、具有选择性. 通过调节 IBX 的用量、反应温度以及反应时间, 可以得到不同饱和度的产物(Scheme 2).



Scheme 2

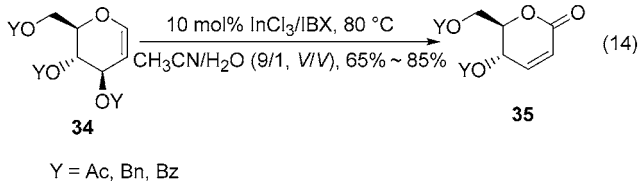
5 IBX 在制备内酯中的应用

通过氧化内半缩醛的方法可以制备内酯. 内半缩醛在大多数有机溶剂中不溶或者微溶, 但可溶于 DMSO. Corey 以 DMSO 作为溶剂, 利用 IBX 在室温下一步将 1,4-二醇氧化得到 *γ*-内半缩醛, 产率为 60%～88%, 但没有内酯生成, 他们认为可能是由于空间位阻较大[9]. Moorthy 以乙酸乙酯/DMSO (9∶1, *V*∶*V*)为溶剂, 加热回流, IBX 氧化内半缩醛得到了内酯, 产率高达 66%～91% (Eq. 13) [44].



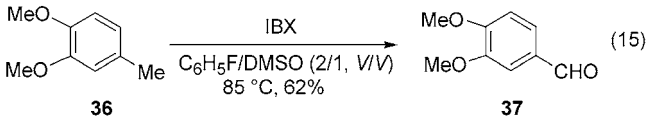
(13)

2004 年, Yadav[45]报道在 10 mol%的 $InCl_3$ 存在下, 在水溶液中利用 IBX 试剂将 **34** 氧化得到具有光学活性的 *α*,*β*-不饱和 *δ*-内酯 **35** (Eq. 14).



6　IBX 氧化连接在芳环上的碳原子

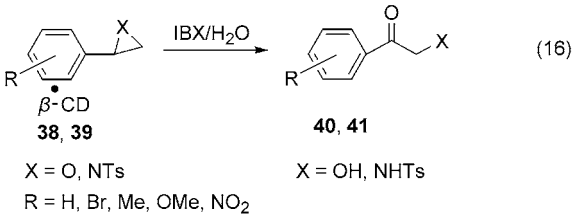
连接在芳环上的 C 原子是个富电子的部位，可以被 IBX 氧化为羰基，利用这个方法可以在连接芳环的位置上构建一个羰基. 把反应底物和 IBX 溶于氟苯/DMSO (2∶1, *V*∶*V*)或纯的 DMSO 中，加热到 80～90 ˚C，反应即可进行，产率高，副产物少[1f, 46] (Eq. 15).



反应可能按是 SET 机理进行的，如果邻位上有其它基团占据(例如 2,4,6-三甲氧基甲苯)或者芳环上有强吸电子基存在(例如对甲基苯腈)，反应不能进行.

7　IBX 在有机合成上成功应用的其它例子

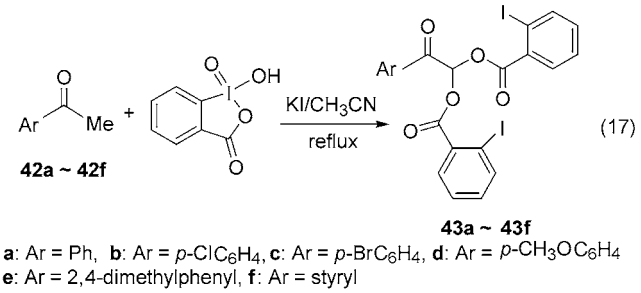
α-羟基酮和 *α*-氨基酮在有机和药物化学上是重要的合成中间体[47]. 2003 年，Rao[48]报道在 *β*-环糊精的存在下，以水为溶剂，IBX 把环氧化合物和氮杂环丙烷分别氧化得到 *α*-羟基酮和 *α*-氨基酮(Eq. 16). 这是由氮杂环丙烷一步合成 *α*-氨基酮的第一个例子.



α-官能团化的酮在许多杂环化合物、天然产物及相关化合物的合成中是很有用的中间体，兰州大学的梁永民[49]利用 IBX 在碘化钾存在的条件下合成了化合物邻碘苯甲酸-1-邻碘苯甲酰氧基-2-氧代芳乙基酯(**43**) (Eq. 17).

8　小结与展望

综上所述，近十多年来，IBX 因其反应条件温和、操作简单、选择性好、产率高、对环境友好等特点而引起化学家的普遍关注，在有机合成中已经得到了许多应用；但是由于 IBX 在大多数常见的有机溶剂中的溶解度很低和潜在的爆炸危险性，限制了其更广泛的应用.



为了解决这个问题，Thottumkara[50]制备了水溶性的 IBX 衍生物(modified IBX，用溴酸钾氧化 3-碘邻苯二甲酸即可合成 mIBX) **44**. mIBX 可以选择性地将苄基醇和烯丙基醇氧化成醛酮，而非苄基醇和烯丙基醇则不被氧化. 值得指出的是，mIBX 被还原后所得产物几乎不溶于水，因此，反应结束后只要过滤，除去溶剂即可. 几乎不溶于水的还原产物用溴酸钾氧化即可再生重复使用.

Zhdankin 制备了可溶的 IBX 酰胺 **45**～**47**(图 1)和 IBX 酯 **48** 以及硫取代的 IBX **49**, IBX 磺酸酯 **50** 和 IBX 磺酰胺 **51**. **46** 在室温下和氯仿中很容易将苯甲醇和仲醇氧化成相应的醛酮；**47** 是稳定的，不具爆炸性，易溶于二氯甲烷和其它常见的非极性有机溶剂，这些新型 IBX 可能成为另一类温和的氧化剂，用来氧化醇和其它化合物，其性质正在进一步研究当中[51].

早在 1991 年就有过报道的二(三氟甲基)苯碘酰氧化物 **52**(图 1)[3]，近年来也有不少关于其应用的报道[52]. **53**(图 1)是稳定的，不具爆炸性，易溶于常见的有机溶剂如己烷、二氯甲烷醚、丙酮、醋酸和水，可以用于在各种非羟基官能团如醚、硫醚、氨基、乙烯基和卤素原子存在下氧化伯醇和仲醇[53].

Quideau 将 22%的苯甲酸、29%的间苯二甲酸和 49%的 IBX 混合得到一个白色粉末，这个白色固体没有爆炸性，被称之为稳定的 IBX (stabilized IBX), SIBX 在许多常见的溶剂如沸腾的 EtOAc 和 THF 中用作悬浮液可以安全地将醇氧化成相应的醛酮[54].

另一个方法是把 IBX 试剂负载到聚合物上[55]. 这些含 IBX 的聚合物试剂具有如下优点[56]: (1)分离简便，仅需简单的过滤就可以把试剂分离出来而得到纯产物的溶液. (2)试剂可以回收，经再生后可重复使用. (3)试剂没有爆炸性，使用起来更加安全. 实验证明，这些新型的 IBX 衍生物具有与 IBX 相似的氧化性，可以作为温和的氧化剂，将醇氧化成相应的醛酮.

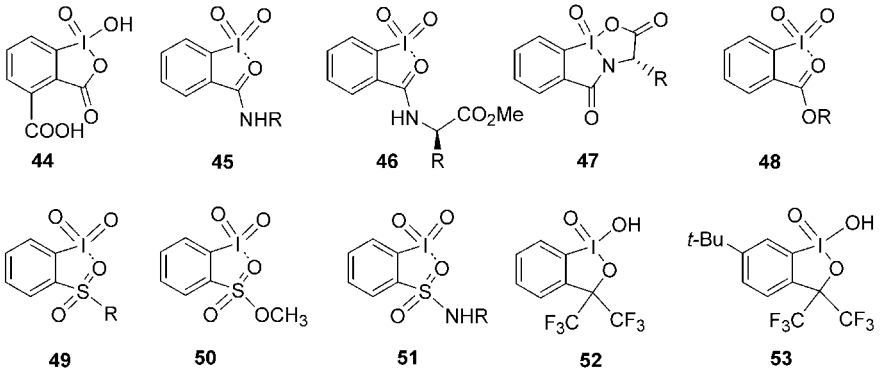


图 1 IBX 衍生物的化学结构式

Figure 1 Chemical structures of IBX derivatives

References

1 (a) Zhdankin, V. V. *Curr. Org. Synth.* **2005**, *2*, 121.
(b) Tohma, H.; Kita, Y. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 111.
(c) Nicolaou, K. C.; Baran, P. S.; Zhong, Y.-L.; Sutiga, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2212.
(d) Nicolaou, K. C.; Sutiga, K.; Baran, P. S.; Zhong, Y.-L. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2221.
(e) Nicolaou, K. C.; Baran, P. S.; Zhong, Y.-L.; Hunt, K. W.; Kranich, R.; Vega, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2233.
(f) Nicolaou, K. C.; Montagnon, T.; Baran, P. S.; Zhong, Y.-L. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2245.

2 Dess, D. B.; Martin, J. C. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4155.

3 Dess, D. B.; Martin, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7277.

4 Frigerio, M.; Santagostino, M. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 8019.

5 De Munari, S.; Frigerio, M.; Santagostino, M. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 9272.

6 Frigerio, M.; Santagostino, M.; Sputore, S. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 4537.

7 Frigerio, M.; Santagostino, M.; Sputore, S.; Palmisano, G. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7272.

8 (a) Maiti, A.; Yadav, J. S. *Synth. Commun.* **2001**, *31*, 1499.
(b) Crich. D.; Mo. X.-S. *Synthesis* **1999**, 67.

9 (a) Corey, E. J.; Palani, A. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3485.
(b) Corey, E. J.; Palani, A. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 7945.

10 Bueno, J. M.; Coteron, J. M.; Chiara, J. L.; Fernandez-Mayoralas, A.; Fiandor, J. M.; Valle, N. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 4379.

11 More, J. D.; Finney, N. S. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3001.

12 (a) Magdziak, D.; Rodriguez, A. A.; Van De Water, R. W.; Pettus, T. R. R. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 285.
(b)Koboki, A.; Yamamoto, T.; Ohira, S. *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 420.

13 (a) Du, D.-M.; Chen, X.; Hua, W.-T. *Chin. J. Org. Chem.* **2003**, *23*, 331 (in Chinese).
(杜大明, 陈晓, 花文廷, 有机化学, **2003**, *23*, 331.)
(b) Shen, Z.-X.; Chen, W.-H.; Zhang, Y.-W. *Chem. Res.* **2004**, *15*, 60 (in Chinese).
(沈宗旋, 陈五红, 张雅文, 化学研究, **2004**, *15*, 60.)
(c) Yang, Y.-L.; Wang, X.-H.; Kou, Y.; Min, E.-Z. *Prog. Chem.* **2003**, *15*, 471 (in Chinese).
(杨雅立, 王晓化, 寇元, 闵恩泽, 化学进展, **2003**, *15*, 471.)
(d) Wasserchied, P.; Welton, T. *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2003**.

14 Liu, Z.; Chen, Z.-C.; Zheng, Q.-G. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3321.

15 Yadav, J. S.; Reddy, B. V. S.; Basak, A. K.; Narsaiah, A. V. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 2131.

16 Chhikara, B. S.; Chandra, R.; Tandon, V. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 7585.

17 Surendra, K.; Krishnaveni, N. S.; Reddy, M. A.; Nageswar, Y. V. D.; Rao, K. R. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 2058.

18 Moorthy, J. N.; Singhal, N.; Venkatakrishnan, P. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 5419.

19 Plumb, J. B.; Harper, D. J. *Chem. Eng. News* **1990**, *68*, 3.

20 Mazitschek, R.; Mülbaier, M.; Giannis, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 4059.

21 (a) Zhao, M.; Li, J.; Mano, E.; Song, Z.; Tschaen, D. M.; Grabowski, E. J. J.; Reidier, P. J. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2564.
(b) Carlsen, P. H. J.; Katsuki, T.; Martin, V. S.; Sharpless, K. B. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 3936.
(c) ten Brink, G.-J.; Arends, I. W. C. E.; Sheldon, R. A. *Science* **2000**, *287*, 1636.
(d) Tohma, H.; Takizawa, S.; Maegawa, T.; Kita, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 1306.

22 (a) Minami, N.; Ko, S. S.; Kishi, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1109.
(b) Roush, W. R.; Adam, M. A. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 3752.
(c) Mitsunobu, O. *Synthesis* **1981**, 1.
(d) Grashey, R. In *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 6, Eds.: Trost, B. M.; Fleming, I., Pergamon, Oxford, **1991**, p. 225.

23 (a) Maruoka, K.; Yamamoto, H. In *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 6, Eds.: Trost, B. M.; Fleming, I., Pergamon,

Oxford, **1991**, p. 763.
(b) Shioiri, T. In *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 6, Eds.: Trost, B. M.; Fleming, I., Pergamon, Oxford, **1991**, p. 795.
24 (a) Du Bois, J.; Espino, C. G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 598 and references cited therein.
(b) Li, G.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, *35*, 451.
(c) Magus, P.; Lacour, J.; Evans, P. A.; Roe, M. B.; Hulme, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3406.
(d) Du Bois, J.; Tomooka, C. S.; Hong, J.; Carreira, E. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3179.
(e) Tamura, Y.; Kimura, M. *Synlett* **1997**, 749.
25 Nicolaou, K. C.; Zhong, Y.-L.; Baran, P. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 625.
26 Nicolaou, K. C.; Baran, P. S.; Zhong, Y.-L.; Vega, J. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 2525.
27 Nicolaou, K. C.; Baran, P. S.; Kranich, R.; Zhong, Y.-L.; Sugita, K.; Zou, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 202.
28 (a) Goti, A.; Romani, M. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 6567.
(b) Yamaguchi, J.; Takeda, T. *Chem. Lett.* **1992**, 1933.
(c) Maruyama, K.; Kusukawa, T.; Higuchi, Y.; Nishinaga, A. *Chem. Lett.* **1991**, 1093.
(d) Nishinaga, A.; Yamazaki, S.; Matsuura, T. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 4115.
(e) Larsen, J.; Jorgensen, K. A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1992**, 1213.
(f) Pratt, E. F.; McGovern, T. P. *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 1540.
(g) Wehrli, P. A.; Schaer, B. *Synthesis* **1974**, 288.
(h) Marino, J. P.; Larsen, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4642.
(i) Keirs, D.; Overnton, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1660.
(j) Cornejo, J. J.; Larson, K. D.; Mendenhall, G. D. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5382.
(k) Sueda, T.; Kajishima, D.; Goto, S. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 3307.
(l) Ochiai, M.; Kajishima, D.; Sueda, T. *Heterocycles* **1997**, *46*, 71.
(m) Yamaguchi, K.; Mizuno, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 1480.
29 Bailey, P. D.; Morgan, K. M. *Organonitrogen Chemistry*, Oxford University Press, New York, **1996**.
30 Nicolaou, K. C.; Mathison, C. J. N.; Montagnon, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5192.
31 Eicher, T.; Haupmann, S. *The Chemistry of Heterocycles: Structure, Reactions, Synthesis, and Applications*, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2003**.
32 (a) Holland, H. L. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 473.
(b) Block, E. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1135.
33 (a) Hudlicky, M. *Oxidations in Organic Chemistry: ACS Monograph Series*, American Chemical Society, Washington, DC, **1990**, 252.
(b) Procter, D. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1999**, 641.
(c) Mata, E. G. *Phosphorus, Sulfur Relat. Elem.* **1996**, *117*, 231.
(d) Madesclaire, M. *Tetrahedron* **1986**, *42*, 5459.
34 Shukla, V. G.; Salgaonkar, P. D.; Akamanchi, K. G. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 5422.
35 Yus, M.; Najera, C.; Foubelo, F. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 6147.
36 Greene, T. W.; Wuts, P. G. M. *Protective Groups in Organic Synthesis*, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, **1999**.
37 Wu, Y.-K.; Shen, X.; Huang, J.-H.; Tang, C.-J.; Liu, H.-H.; Hu, Q. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 6443.
38 Krishnaveni, N. S.; Surendra, K.; Nageswar, Y. V. D.; Rao, K. R. *Synthesis* **2003**, *15*, 2295.
39 Buckle, D. R.; Pinto, I. L. In *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 7, Ed.: Trost, B. M., Pergamon, Oxford, **1991**, p. 119.
40 Ito, Y.; Saegusa, H.; Saegusa, T. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 1011.
41 Reich, H. J.; Renga, J. M.; Reich, I. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5434.
42 Nicolaou, K. C.; Zhong, Y.-L.; Baran, P. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7596.
43 (a) Nicolaou, K. C.; Montagnon, T.; Baran, P. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 993.
(b) Nicolaou, K. C.; Gray, D. L. F.; Montagnon, T.; Harrison, S. T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 996.
44 Moorthy, J. N.; Singhal, N.; Mal, P. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 309.
45 Yadav, J. S.; Reddy, B. V. S.; Reddy, C. S. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 4583.
46 Nicolaou, K. C.; Baran, P. S.; Zhong, Y.-L. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3183.
47 (a) Raduchel, B. *Synthesis* **1980**, 292.
(b) Tamura, Y.; Yakura, T.; Haruta, J.-I.; Kita, Y. *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 3837.
(c) Tamura, Y.; Annoura, H.; Yamamoto, H.; Kondo, H.; Kita, Y.; Fujioka, H. *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 5709.
(d) Murahashi, S.-I.; Naota, T.; Hanaoka, H. *Chem. Lett.* **1993**, 1767.
(e) Phukan, P.; Sudalan, A. *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 1001.
(f) Adam, W.; Rosechmann, K. J.; Saha-Moller, C. R. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 557
48 Surendra, K.; Krishnaveni, N. S.; Reddy, M. A.; Nageswar, Y. V. D.; Rao, K. R. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 9119.
49 Pan, Z.-L.; Liu, X.-Y.; Liang, Y.-M. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 4101.
50 Thottumkara, A. P.; Vinod, T. K. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 569.
51 (a) Zhdankin, V. V.; Koposov, A. Y.; Netzel, B. C.; Yashin, N. V.; Rempel, B. P.; Ferguson, M. J.; Tykwinski, R. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 2194.
(b) Zhdankin, V. V.; Smart, J. T.; Zhao, P.; Kiprof, P. *Tetra-*

hedron Lett. **2000**, *41*, 5299.

(c) Zhdankin, V. V.; Litvinov, D. N.; Koposov, A. Y.; Luu, T.; Ferguson, M. J.; McDonald, R.; Tykwinski, R. R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun*. **2004**, 106.

(d) Koposov, A. Y.; Litvinov, D. N.; Zhdankin, V. V. *Tetrahedron Lett*. **2004**, *45*, 2719.

(e) Zhdankin, V. V.; Goncharenko, R. N.; Litvinov, D. N.; Koposov, A. Y. *ARKIVOC* **2005**, 8.

52 (a) Grieco, P. A.; Collins, J. L.; Moher, E. D.; Fleck, T. J.; Gross, R. S. *J. Am. Chem. Soc*. **1993**, *115*, 6078.

(b) Grieco, P. A.; Speake, J. D. *J. Org. Chem*. **1998**, *63*, 5929.

(c) VanderRosest, J. M.; Grieco, P. A. *J. Org. Chem*. **1996**, *61*, 5316.

(d) Lach, F.; Moody, C. J. *Tetrahedron Lett*. **2000**, *41*, 6893.

(e) Parlow, J. J.; Case, B. L.; South, M. S. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 6785.

53 Stickley, S. H.; Martin, J. C. *Tetrahedron Lett*. **1995**, *36*, 9117.

54 Ozanne, A.; Pouysegu, L.; Depernet, D.; Francois, B.; Quideau, S. *Org. Lett*. **2003**, *5*, 2903.

55 (a) Mulbaier, M.; Giannis, A. *Angew. Chem., Int. Ed*. **2001**, *40*, 4393.

(b) Mulbaier, M.; Giannis, A. *ARKIVOC* **2003**, 228.

(c) Sorg, G.; Mengel, A.; Jung, G.; Rademann, J. *Angew. Chem., Int. Ed*. **2001**, *40*, 4395.

(d) Reed, N. N.; Delgado, M.; Hereford, K.; Clampham, B.; Janda, K. D. *Bioorg. Med. Chem. Lett*. **2002**, *12*, 2047.

(e) Lei, Z.; Denecker, C.; Jegasothy, S.; Sherrington, D. C.; Slater, N. K. H.; Shutherland, A. J. *Tetrahedron Lett*. **2003**, *44*, 1635.

(f) Chung, W.-J.; Kim, D.-K.; Lee, Y.-S. *Tetrahedron Lett*. **2003**, *44*, 9251.

56 (a) Clapham, B.; Reger, T. S.; Janda, K. D. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 4367.

(b) Ley, S. V.; Baxendale, I. R.; Bream, R. N.; Jackson, P. S.; Leach, A. G.; Longbottom, D. A.; Nesi, M.; Scott, J. S.; Storer, I. R.; Taylor, S. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 3815.

(Y0504191 LU, Y. J.)