

Vol.1
第一卷

现代有机反应

氧化反应
Oxidation

胡跃飞 林国强 主编



化学工业出版社

Vol.1

第一卷

现代有机反应

氧化反应

Oxidation

胡跃飞 林国强 主编



化学工业出版社

·北京·

本书根据“经典性与新颖性并存”的原则，精选了 10 种氧化反应。详细介绍了每一种反应的历史背景、反应机理、应用范围和限制，注重近年来的研究新进展，并精选了在天然产物全合成中的应用以及 5 个代表性反应实例；参考文献涵盖了较权威的和新的文献，有助于读者对各反应有全方位的认知。

本书适合作为有机化学及相关专业的本科生、研究生的教学参考书及有机合成工作者的工具书。

图书在版编目 (CIP) 数据

氧化反应/胡跃飞, 林国强主编. —北京: 化学工业出版社,
2008.12
(现代有机反应: 第一卷)
ISBN 978-7-122-03855-5

I.氧... II.①胡...②林... III.氧化-有机化学-化学反应
IV.0621.25

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 158443 号

责任编辑: 李晓红
责任校对: 宋 玮

装帧设计: 尹琳琳

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司
装 订: 三河市万龙印装有限公司
720mm×1000mm 1/16 印张 26 字数 514 千字 2008 年 12 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 76.00 元

版权所有 违者必究

序 一

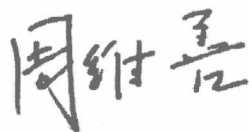
翻开手中的《现代有机反应》，就很自然地联想到 John Wiley & Sons 出版的著名丛书 “*Organic Reactions*”。它是我们那个时代经常翻阅的一套著作，是极有用的有机反应工具书。而手中的这套书仿佛是中文版的 “*Organic Reactions*”，让我感到亲切和欣慰，像遇见了一位久违的老友。

《现代有机反应》全套 5 卷，每卷收集 10 个反应，除了着重介绍各种反应的历史背景、适用范围和应用实例，还凸显了它们在天然产物合成中发挥的重要作用。有几个命名反应虽然经典，但增加了新的内容，因此赋予了新的生命。每一个反应的介绍虽然只有短短数十页，却管中窥豹，可谓是该书的特色。

《现代有机反应》是在中国首次出版的关于有机反应的大型丛书。可以说，该书的编撰者是将他们在有机化学科研与教学中的心得进行了回顾与展望。书中收录了 5000 多个反应式和 8000 余篇文献，为读者提供了直观的、大量的和准确的科学信息。

《现代有机反应》是生命、材料、制药、食品以及石油等相关领域工作者的良师益友，我愿意推荐它。同时，我还希望编撰者继续努力，早日完成其余反应的编撰工作，以飨读者。

此致



中国科学院院士
中国科学院上海有机化学研究所

2008 年 11 月 26 日

序 二

美国的“*Organic Reactions*”丛书自 1942 年以来已经出版了七十多卷，现在已经成为有机合成工作者不可缺少的参考书。十多年后，前苏联也开始出版类似的丛书。我国自上世纪 80 年代后，研究生教育发展很快，从事有机合成工作的研究人员越来越多，为了他们工作的方便，迫切需要编写我们自己的“有机反应”工具书。因此，“现代有机反应”丛书的出版是非常及时的。

本丛书根据最新的文献资料从制备的观点来讨论有机反应，使读者对反应的历史背景、反应机理、应用范围和限制、实验条件的选择等有较全面的了解，能够更好地利用文献资料解决自己遇到的问题。在“*Organic Reactions*”丛书中，有些常用的反应是几十年前编写的，缺少最新的资料。因此，本书在一定程度上可以弥补其不足。

本丛书对反应的选择非常讲究，每章的篇幅恰到好处。因此，除了在科研工作中有需要时查阅外，还可以作为研究生用的有机合成教材。例如：从“科里氧化反应”一章中，读者可以了解到有机化学家如何从常用的无机试剂三氧化铬创造出多种多样的、能满足特殊有机合成要求的新试剂。并从中学习他们的思想和方法，培养自己的创新能力。因此，我特别希望本丛书能够在有机专业研究生的学习和研究中发挥自己的作用。

邢宏斌

中国科学院院士
南京大学

2008 年 11 月 16 日

前 言

许多重要的有机反应被赞誉为有机合成化学发展路途中的里程碑，因为它们的发现、建立、拓展和完善带动着有机化学概念上的飞跃、理论上的建树、方法上的创新和应用上的突破。正如我们熟知的 Grignard 反应 (1912)、Diels-Alder 反应 (1950)、Wittig 反应 (1979) 和烯炔复分解反应 (2005) 等，就是因为对有机化学的突出贡献而先后获得了诺贝尔化学奖的殊荣。

有机反应的专著和工具书很多，从简洁的人名反应到系统而详细的大全巨著。其中，“*Organic Reactions*” (John Wiley & Sons, Inc.) 堪称是经典之作。它自 1942 年开始出版以来，到现在已经有 73 卷问世。而 1991 年出版的“*Comprehensive Organic Synthesis*” (B. M. Trost 主编) 是一套九卷的大型工具书，以 10,400 页的版面几乎将当代已知的重要有机反应涵盖殆尽。此外，各种国际期刊也经常刊登关于有机反应的综述文章。这些文献资料浩如烟海，是一笔非常宝贵的财富。在国内，随着有机化学研究和各种相关化学工业的飞速发展，全面了解和掌握有机反应的需求与日俱增。在此契机下，编写一套有特色的《现代有机反应》丛书，对各种有机反应进行系统地介绍是一种适时而出的举措。

根据经典与现代并存的理念，我们从数百种有机反应中率先挑选出 50 个具有代表性的反应。将它们按反应类型分为 5 卷，每卷包括 10 种反应。本丛书的编写方式注重完整性和系统性，以有限的篇幅概述了每种反应的历史背景、反应机理和应用范围。本丛书的写作风格强调各反应在有机合成中的应用，除了为每一个反应提供 5 个代表性的实例外，还增加了它们在天然产物合成中的巧妙应用。

本丛书前 5 卷共有 2210 页，5771 个精心制作的图片和反应式，8142 条权威和新颖的参考文献。我们衷心地希望所有这些努力能够帮助读者快捷而准确地对各个反应产生全方位的认识，力求能够满足读者在不同层次上的特别需求。从第一卷的封面上我们可以看到一幅美丽的图片：一簇簇成熟的蒲公英种子在空中飞舞着播向大地。其实，这亦是我们内心的写照，我们祈望本丛书如同是吹起蒲公英种子飞舞的那一缕煦风。

本丛书原策划出版 10 卷或 100 种反应，当前先启动一半，剩余部分将

按计划陆续完成。目前已将第 6 卷的内容确定为还原反应。在现有的 5 卷出版后，我们也希望得到广大读者的反馈意见，您的不吝赐教是我们后续编撰的动力。

本丛书的编撰工作汇聚了来自国内外 19 所高校和企业的 39 位专家学者的努力和智慧。在这里，我们首先要感谢所有的作者，正是大家的辛勤工作才保证了本书的顺利出版，更得益于各位的渊博知识才使得本书更显丰富多彩。尤其要感谢王歆燕博士，她身兼本书的作者和主编秘书双重角色，不仅完成了繁重的写作和烦琐的联络事务，还完成了本书全部图片和反应式的制作工作。这些工作看似平凡简单，但却是本书如期出版不可或缺的一个环节。本书的编撰工作还被列为“北京市有机化学重点学科”建设项目，并得到学科建设经费 (XK100030514) 的资助，在此一并表示感谢。

最后，值此机会谨祝周维善先生和胡宏纹先生身体健康！

胡跃飞
清华大学化学系教授

林国强
中国科学院院士
中国科学院上海有机化学研究所研究员

目 录

- 拜耳-维利格氧化反应 1
(Baeyer-Villiger Oxidation)
王歆燕
清华大学化学系
北京 100084
wangxinyan@mail.tsinghua.edu.cn
- 科里氧化反应 51
(Corey Oxidation)
胡跃飞
清华大学化学系
北京 100084
yfh@mail.tsinghua.edu.cn
- 戴斯-马丁氧化反应 85
(Dess-Martin Oxidation)
刘惠
清华大学化学系
北京 100084
liuh@mail.tsinghua.edu.cn
- 杰卡布森不对称环氧化反应 125
(Jacobsen Asymmetric Epoxidation)
余孝其
四川大学化学学院
成都 610064
xqyu@scu.edu.cn
- 莱氏氧化反应 167
(Ley's Oxidation)
王少仲
南京大学化学化工学院
南京 210093
wangsz@nju.edu.cn
- 鲁博特姆氧化反应 209
(Rubottom Oxidation)
张鲁岩
Neurogen Corporation
Branford, Connecticut 06405, USA
LuYan_Zhang@nrgn.com
- 夏普莱斯不对称双羟基化反应 245
(Sharpless Asymmetric Dihydroxylation)
田仕凯
中国科学技术大学化学系
合肥 230026
tiansk@ustc.edu.cn
- 夏普莱斯不对称环氧化反应 291
(Sharpless Asymmetric Epoxidation)
王歆燕
清华大学化学系
北京 100084
wangxinyan@mail.tsinghua.edu.cn
- 斯文氧化反应 333
(Swern Oxidation)
刘飞
清华大学化学系
北京 100084
feiliu@mail.tsinghua.edu.cn
- 瓦克氧化反应 373
(Wacker Oxidation)
许鹏飞
兰州大学化学化工学院
兰州 730000
xupf@lzu.edu.cn

拜耳-维利格氧化反应

(Baeyer-Villiger Oxidation)

王歆燕

1	历史背景简述	2
2	Baeyer-Villiger 氧化反应的定义和机理	3
2.1	Baeyer-Villiger 氧化反应的定义	3
2.2	Baeyer-Villiger 氧化反应的机理	4
3	Baeyer-Villiger 氧化反应的条件综述	6
3.1	常用的有机过氧酸	6
3.2	不同类型底物 B-V 反应的区域选择性	6
3.3	B-V 反应的化学选择性	15
4	催化 Baeyer-Villiger 氧化反应综述	20
4.1	酸催化体系	21
4.2	碱催化体系	22
4.3	硒化合物催化体系	22
4.4	锡化合物催化体系	26
4.5	过渡金属催化体系	26
5	不对称 Baeyer-Villiger 氧化反应综述	29
5.1	使用手性氧化剂的不对称 B-V 反应	29
5.2	使用手性辅助试剂的不对称 B-V 反应	30
5.3	使用手性催化剂的不对称 B-V 反应	31
6	Baeyer-Villiger 氧化反应在天然产物合成中的应用	40
6.1	β -环丙基谷氨酸衍生物的全合成	40
6.2	L-(+)-Noviose 的全合成	41
6.3	(-)-Isodomoic Acid C 的全合成	42
7	Baeyer-Villiger 氧化反应实例	43
8	参考文献	45

1 历史背景简述

Baeyer-Villiger 氧化反应^[1] (简称 B-V 反应) 是有机合成中常用的氧化反应之一, 由德国化学家 Adolf von Baeyer 和瑞士化学家 Victor Villiger 于 1899 年发现^[2]。

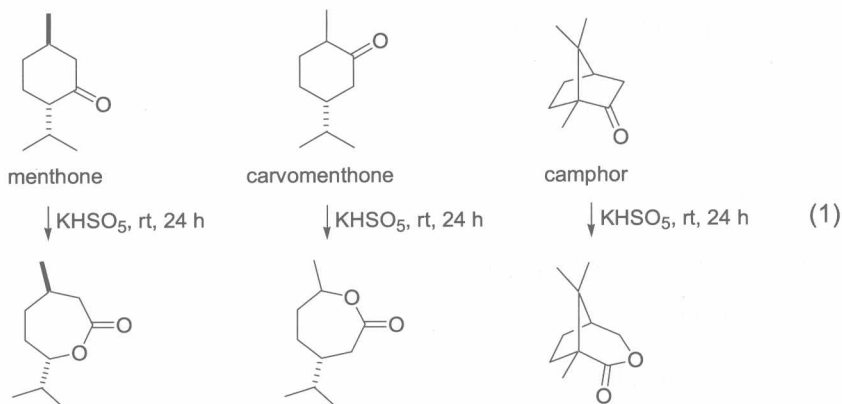
Baeyer (1835-1917) 于 1853 年进入柏林大学主修数学和物理。出于对化学的热爱, 两年后他来到海德堡大学先后跟随 Bunsen 和 Kekulé 学习化学。1858 年, 年仅 23 岁的 Baeyer 获得了博士学位, 并于 1860 年成为柏林 Gewerbe-Akademie 学院的有机化学讲师。1866 年, 在 Hofmann 的推荐下, Baeyer 进入柏林大学担任高级讲师职务, 1871 年在新成立的斯特拉斯堡大学担任教授, 1873 年进入慕尼黑大学接替著名化学家李比希的职位。

Baeyer 是一位非常勤奋的科学家, 他最大的乐趣就是在实验室工作。曾经有人嫉妒他所取得的众多成就, 而他只是冷淡地回应道: “我做的实验比你多”。Baeyer 也是一位诙谐的化学家, 他有一个出名的有趣习惯: 每当见到新颖的化合物时, 他总是脱下帽子行礼, 以此表达赞赏倾慕之情。Baeyer 的一生在化学领域做出了多项突出贡献, 例如: 他于 1864 年用尿素和丙二酸合成出一种新化合物, 并以女友 Barbara 的名字命名为巴比妥酸 (Barbituric Acid); 1899 年发现了 B-V 反应; 1905 年因为在染料和氢化芳香族化合物方面的工作获得诺贝尔化学奖。除 B-V 反应外, 以 Baeyer 命名的化学反应和理论还包括 Baeyer-Drewson 靛蓝合成法、Baeyer 环张力理论以及 Baeyer 烯烃鉴定法等。

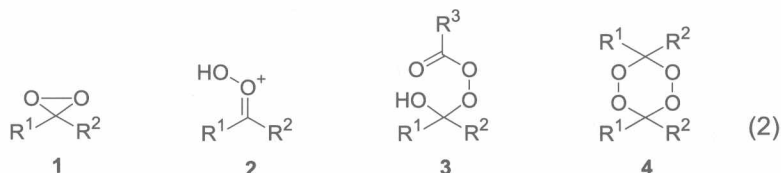
Villiger (1868-1934) 于 1868 年生于瑞士, 毕业于日内瓦大学。1893 年起作为 Baeyer 的助手与其共事长达 11 年, 1904 年转入巴斯夫公司从事噻嗪和噻嗪染料的研究工作。

1899 年, Baeyer 和 Villiger 在对萜烯衍生物分子中的环酮结构进行氧化开环时发现: 将薄荷酮、葛缕薄荷酮或者樟脑与过硫酸氢钾在室温混合, 没有生成预期的开环产物, 而是得到相应的内酯, 这即是 Baeyer-Villiger 氧化反应最早的例子 (式 1)。次年, 他们又报道使用有机过氧酸 (例如: 过氧苯甲酸) 也可以发生类似的反应^[3]。

在其后的 50 多年中, 人们对于该反应的机理提出过各种假设。其中以下三个假设中间体最具代表性 (式 2): (1) Baeyer^[3]和 Villiger 提出的过氧化酮 **1** 中间体; (2) Doering^[4]和 Speers 提出的羰基氧化物 **2** 中间体; (3) Criegee^[5]提



出的过氧酸对酮的亲核进攻产物 **3** 中间体。由于缺乏直接的证据，上述假设的正确性一直无法得到证实。直到 1953 年，Doering^[6] 和 Dorfman 采用 ¹⁸O 同位素标记法证明该反应是按照 Criegee 提出的机理进行的。因此，反应中间体 **3** 又被称为“Criegee 中间体”。2002 年，Berkessel^[7] 等人在对环己酮进行氧化时发现，B-V 反应有时也会以二聚过氧化物 **4** 为中间体进行。



100 多年来，B-V 反应在天然产物、药物中间体及高分子材料单体合成等方面得到了广泛的应用。自 1994 年 Strukul^[8] 小组和 Bolm^[9] 小组首次将手性金属配合物用作催化剂进行不对称 B-V 反应后，该反应在不对称合成领域也发挥了越来越重要的作用。

2 Baeyer-Villiger 氧化反应的定义和机理

2.1 Baeyer-Villiger 氧化反应的定义

在过氧试剂的存在下，醛和酮被氧化生成酯或内酯的反应被称为 Baeyer-Villiger 氧化反应 (式 3)。由于在反应过程中伴随着一个基团从碳原子向氧原子的迁移，所以又被称为 Baeyer-Villiger 重排反应^[10]。

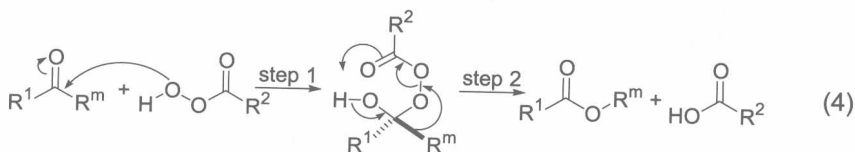


B-V 反应自 1899 年被发现以来, 已经成为有机合成中将醛和酮转变成酯或内酯化合物的经典方法。该反应具有以下特点^[1d,1i]: (1) 适用于多种羰基化合物; (2) 对多种官能团具有良好的兼容性; (3) 根据迁移基团的性质不同可预测反应的区域选择性; (4) 具有高度的立体选择性, 迁移基团所连碳原子的绝对构型在反应前后保持不变。

2.2 Baeyer-Villiger 氧化反应的机理

2.2.1 反应的步骤

B-V 反应的机理包括两个步骤 (式 4): 首先是过氧酸对底物分子中羰基的亲核进攻, 形成四取代中间体 (Criegee 中间体); 然后, R^m 基团发生迁移, 中间体重排生成相应的酯和酸。其中, 后一步骤是整个反应的速率决定步骤^[11]。对于大多数底物而言, 两个步骤的活化能基本相同。因此, 通常情况下, 在反应中使用催化剂可以同时促进上述两个步骤的进行^[12]。

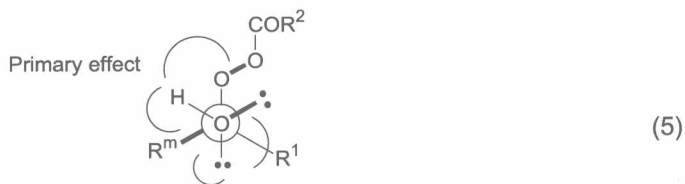


2.2.2 基团的迁移顺序

如果没有特殊的立体电子效应存在, 与羰基相连基团的迁移顺序主要由基团自身的迁移能力所决定。根据 B-V 反应的机理可知, 能够稳定正电荷的基团优先发生迁移。因此, 富电子基团以及大位阻基团优先迁移。通常情况下烷基的迁移顺序为: 叔烷基 > 环己基 > 仲烷基 \approx 苄基 > 苯基 > 伯烷基 > 环戊基 \approx 环丙基 > 甲基^[13,14]。对于 α -位连有含氧基团的碳原子, 其迁移顺序为苄氧基 > 甲氧基 > 缩醛氧基 \gg 酰氧基 \approx 甲基^[15]。由于甲基是最难迁移的基团, 几乎所有甲基酮化合物的 B-V 反应都是生成乙酸酯产物。

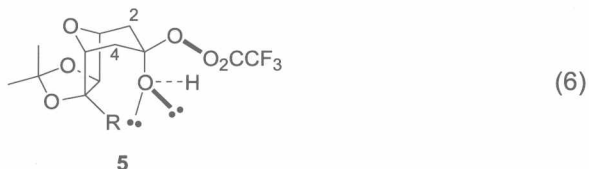
Criegee 中间体中存在的立体电子效应在很大程度上会影响基团固有的迁移顺序。当这些因素与基团固有的迁移顺序相矛盾时, 该迁移顺序将被改变。Criegee 中间体重排必须遵循如下两个规则^[16]: (1) 迁移基团 R^m 与离去基团的氧-氧键必须处于反向平行的位置, 即第一立体电子效应 (Primary effect); (2) 迁移基团 R^m 与羟基氧原子上的孤对电子也应处于反向平行的位置, 即第二立体电子效应 (Secondary effect) (式 5)。

1980 年, Noyori^[17] 以刚性双环化合物进行 B-V 反应生成的中间体 **5** 为模型证明了第二立体电子效应的存在。如式 6 所示: 羟基的氢原子与取代基 R 之



(5)

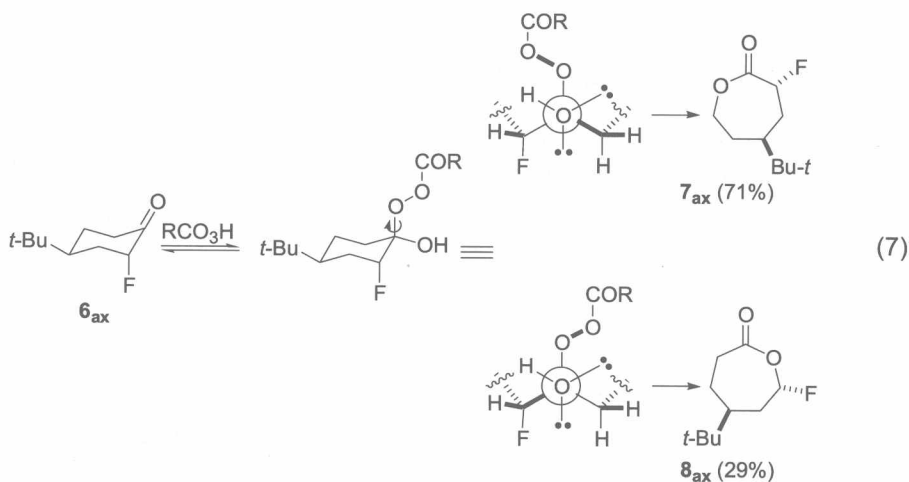
Secondary effect



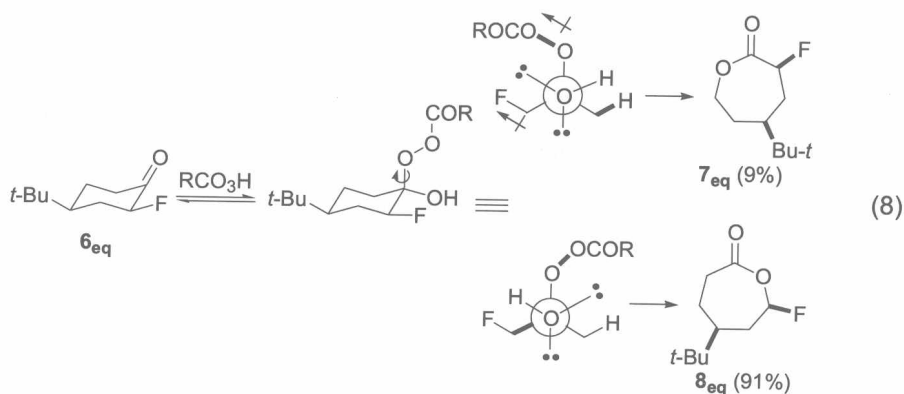
(6)

间存在的非键排斥作用限制了 C4 的迁移，导致与羟基氧原子上的孤对电子处于反向平行位置的 C2 优先迁移。

然而，长期以来人们一直没有找到第一立体电子效应存在的直接证据。虽然 Chandrasekhar^[18] 早在 1987 年就已经通过实验得到了间接的证据，遗憾的是他无法分离出反应的中间体。直到 2000 年，Crudden^[19] 以顺式和反式 4-叔丁基-2-氟环己酮 **6** 为底物进行的 B-V 反应才真正证明了第一立体电子效应对基团迁移顺序的影响。如式 7 所示：当氟取代基位于轴向位置时，由于立体电子因素与基团固有迁移顺序不矛盾，富电子的亚甲基优先迁移，正常产物 **7_{ax}** 占优势。而当氟取代基位于平伏位置时，如果亚甲基与氧-氧键处于反向平行位置，氟原子与过氧酸酯基之间存在不利的偶极作用，影响重排过程的进行。因此，氧-氧键会发生旋转以减小该偶极作用。此时，CHF 基团由于处在氧-氧键的反向平行位置，被“强制”迁移，导致非正常产物 **8_{ax}** 占优势 (式 8)。



(7)



3 Baeyer-Villiger 氧化反应的条件综述

3.1 常用的有机过氧酸

很多种类的有机过氧酸都可以用于 B-V 反应。对于一个具体的反应，可以根据底物的结构性质以及过氧酸的氧化能力进行选择。常见有机过氧酸的氧化能力顺序为：三氟过氧乙酸 (TFPAA) > 单过氧马来酸 (PMA) > 单过氧邻苯二甲酸 (MPAA) > 3,5-二硝基过氧苯甲酸 > 对硝基过氧苯甲酸 (*p*-MPBA) > 间氯过氧苯甲酸 (*m*-CPBA) \approx 过氧甲酸 > 过氧苯甲酸 (PBA) > 过氧乙酸 (PAA)。其中最常用的是 90% 的 TFPAA 和 85% 的 *m*-CPBA。使用弱过氧酸 (例如：PAA) 为氧化剂，通常可以使 B-V 反应具有更高的区域选择性^[20]。

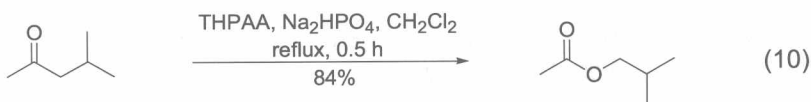
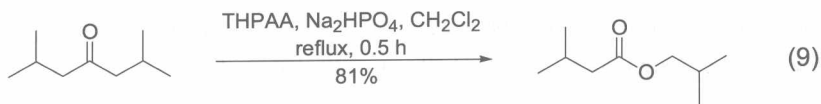
有机过氧酸的氧化性较强，以其为氧化剂的 B-V 反应大多不需要额外使用催化剂。为了减少产物发生酯交换或者水解等副反应，这类反应通常在 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ 、 Na_2HPO_4 或者 Na_2CO_3 等缓冲体系中进行。

使用有机过氧酸进行的反应需要保证充分的搅拌，可以在惰性气体保护下进行。如果反应的时间较长，最好保持体系避光以避免有机过氧酸的分解。在反应结束后，必须首先分解体系中过量的过氧酸，然后再进行后处理操作。

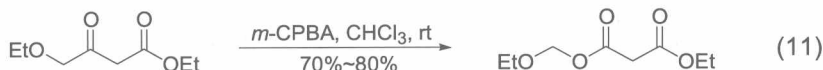
3.2 不同类型底物 B-V 反应的区域选择性

3.2.1 非环酮

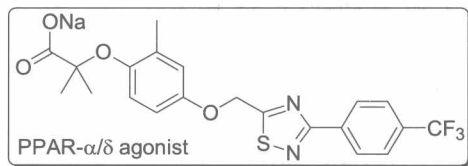
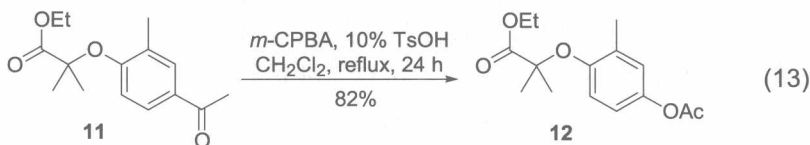
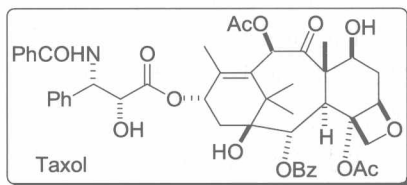
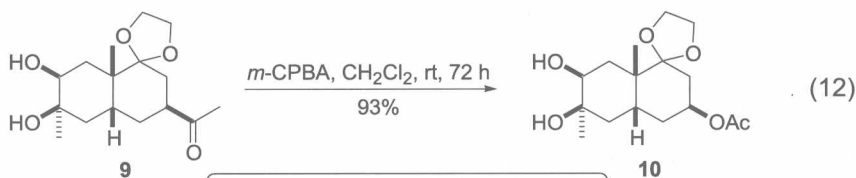
羰基两侧都是伯烷基的非环酮 ($\text{RCH}_2\text{COCH}_2\text{R}$) 不能被 PBA 和 PAA 氧化^[21]，需要使用氧化性更强的 TFPAA^[22]、双(三甲基硅基)单过氧硫酸^[23]或者过硫酸钾的硫酸溶液^[24]才能使反应得以进行 (式 9 和式 10)。



在羰基的 α -位连有醚、醇、胺或者酰胺官能团有助于该碳原子的迁移^[25]，使用中等强度的 *m*-CPBA 即可完成这类化合物的 B-V 反应 (式 11)。

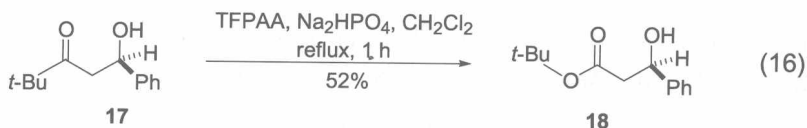
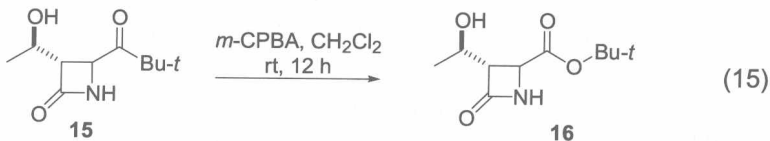
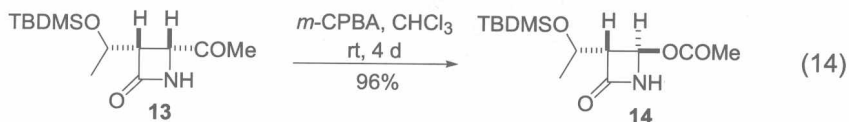


由于甲基不易迁移，人们将甲基酮的 B-V 反应作为在碳链上减少二节碳的有效方法^[26]。甲基酮原料比较容易获得，因此该方法在有机合成中被广泛应用。如式 12 所示^[27]：使用 *m*-CPBA 对化合物 **9** 进行氧化可以得到抗肿瘤药物 Taxol 全合成的中间体 **10**。如式 13 所示^[27]：*m*-CPBA 对化合物 **11** 的氧化产物 **12** 是合成 PPAR- α 和 PPAR- δ 受体双重激动剂的重要中间体^[28]。

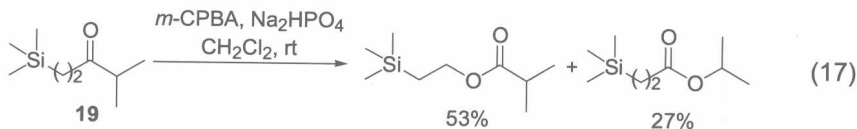


与甲基的迁移性相反，叔丁基在反应中常被用作优先迁移基团^[29]。如式 14 所示^[28g]：甲基酮 **13** 的反应产物为环丁酰胺发生迁移生成的产物 **14**。而

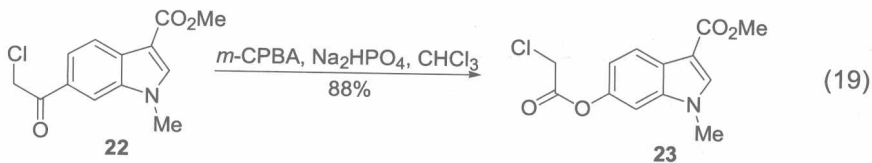
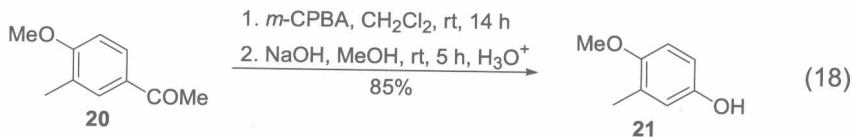
将甲基换成叔丁基后, 反应产物为叔丁基发生迁移的产物 **16**^[30](式 15)。又如式 16 所示^[31]: β -羟基叔丁酮化合物 **17** 经 B-V 氧化也得到叔丁基发生迁移的产物 **18**。

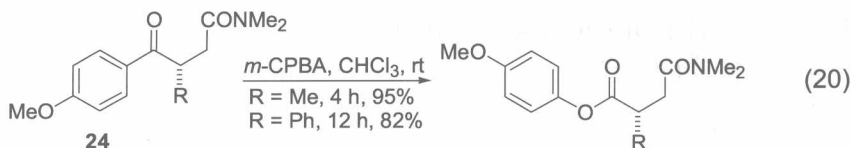


在羰基的 β -位连有硅取代基可以提高基团的迁移能力。如式 17 所示^[32]: 化合物 **19** 中带有三甲基硅基的伯烷基甚至比仲烷基优先发生迁移。



在芳基烷基酮的 B-V 反应中, 基团的迁移顺序是由芳基上所带官能团、烷基的结构以及反应所用的氧化剂和反应条件共同决定的。一般情况下, 芳基的迁移能力介于仲烷基和伯烷基之间。如式 18 所示: 化合物 **20** 的反应产物为乙酸苯酯, 然后经过水解得到取代苯酚 **21**^[33]。在式 19 中^[34], 化合物 **22** 中的咪唑基团是一个迁移性相对甲基更弱的基团。但是, 由于 Cl 原子的取代进一步降低了甲基的迁移能力, 因此该反应以 88% 的产率得到产物 **23**。如果芳基上带有推电子基团, 可以明显地增加芳基的迁移能力。如式 20 所示^[35]: 由于 *p*-MeO 的推电子效应增大了苯环的迁移能力, 所以苯环优先于仲烷基发生迁移。

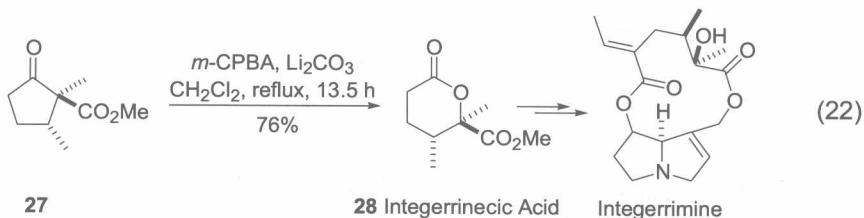
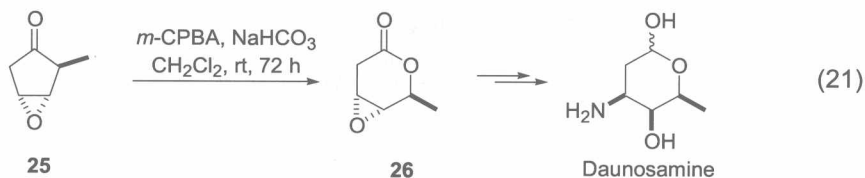




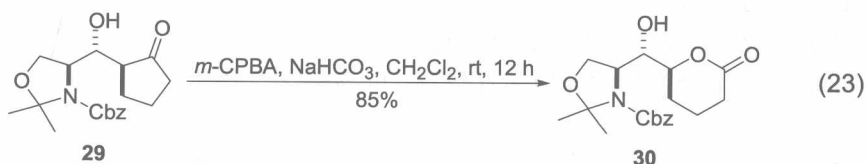
在二芳基酮的 B-V 反应中, 芳基上取代基的推电子能力越强越有利于迁移。其中对位取代苯基的迁移顺序大致为: $p\text{-MeO-Ph} > p\text{-Me-Ph} > \text{Ph} > p\text{-Cl-Ph} > p\text{-Br-Ph} > p\text{-O}_2\text{N-Ph}$ ^[36,37]。邻位取代苯基由于空间位阻过大导致过氧酸不能对羰基进行亲核进攻, 因此一般不能发生迁移。

3.2.2 简单环酮

环酮的 B-V 反应是合成环内酯的一种有效方法。由于迁移基团所连碳原子的绝对构型在反应前后保持不变, 因此环酮的立体选择性 B-V 反应具有重要的合成价值。如式 21 所示: 用 $m\text{-CPBA}$ 对化合物 **25** 进行 B-V 反应, 几乎以定量产率得到环内酯 **26**^[38]。在 Integerrimine 的全合成中, 化合物 **27** 在 $m\text{-CPBA}$ 的氧化下, 区域选择性和立体选择性地得到主要中间体 Integerrineic Acid **28**^[39] (式 22)。



在羰基 α -碳原子上带有取代基越多, 该碳原子越容易迁移^[40]。例如: 化合物 **29** 被 $m\text{-CPBA}$ 氧化生成 85% 的单一产物 **30**^[41] (式 23)。 α -苯基^[42]、苄基^[43]和烯丙基^[44]取代均有利于迁移。



在羰基的 α -碳原子上带有醚基^[45]、乙酰氧基^[46]、三甲基硅氧基^[47]和邻苯二