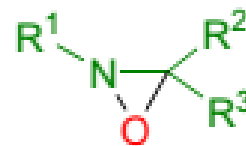
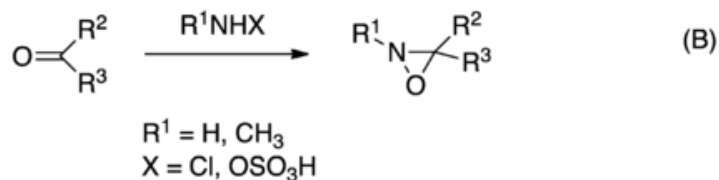
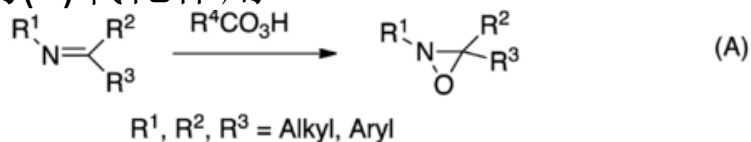


氧氮杂环丙烷在世纪50年代中期被埃蒙斯 (Emmons) [2]合成，随后 Keimm [3]和霍纳和尤尔根 [4]。由于高的电负度，氧气和氮气通常作为亲核试剂，氧氮杂环丙烷允许杂原子的进行亲电子转移。这种不常见的反应是由于高张力的三元环和相对较弱的NO键之间的关系。当氮的取代基上是较小的原子时，亲核试剂倾向于攻击aziridine nitrogen上面的的氮原子 ( $R^1 = H$ )，当氮原子上是具有位阻效应的原子取代时，则会攻击氧原子。氧氮杂环丙烷这种特别的电子转移方式，可以利用在一些氧和氮的转移反应，包括 $\alpha$ -羟基化反应的烯醇化物，烯炔环氧化，硫化物和硒化物的选择性氧化,胺化,亲核试剂, (酰胺化反应)N-acylamidation...等。掌性氧氮杂环丙烷试剂已经开发出来，可以允许的杂原子的立体特异性转移。掌性氧氮杂环丙烷化合物衍生来自氧氮杂环丙烷结构上的取代基或构型固定的氮原子上。氧氮杂环丙烷对于氮原子有着极高反向障碍以保持立体化学结构。Camphorsulfonyloxaziridines在1970s由FA戴维斯合成出来，为不对称合成奠定了基石。也有许多的有名的合成制造出氧氮杂环丙烷，霍尔顿紫杉醇合成和文德紫杉醇的合成在不对称 $\alpha$ -羟基化反应在Camphorsulfonyloxaziridines是一个关键的步骤，而紫杉醇是一个复杂的天然产物可以作为化疗药物。



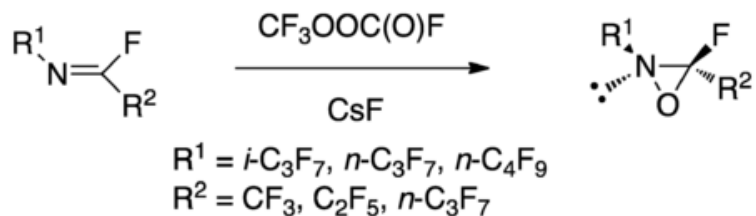
## N-H, N-烷基, N-Aryloxaziridines:

NH, N-烷基, 和N-Aryloxaziridines的合成的两种主要方法是亚胺和过酸的(A)图或亚胺和氨化的羰基化合物的(B)氧化作用。

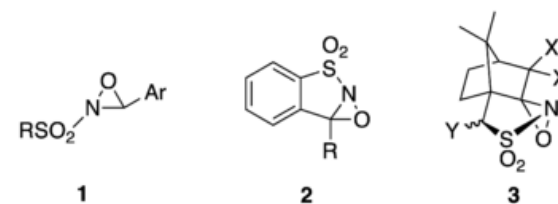
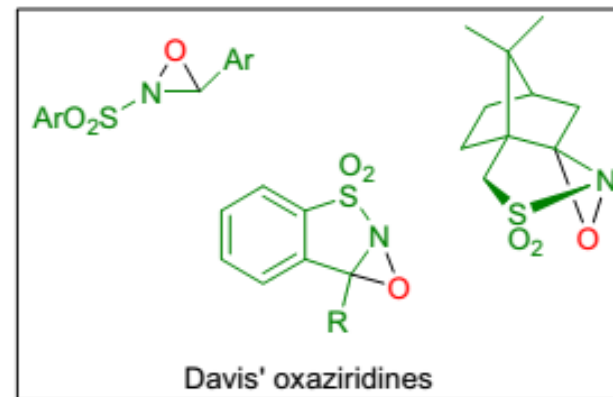
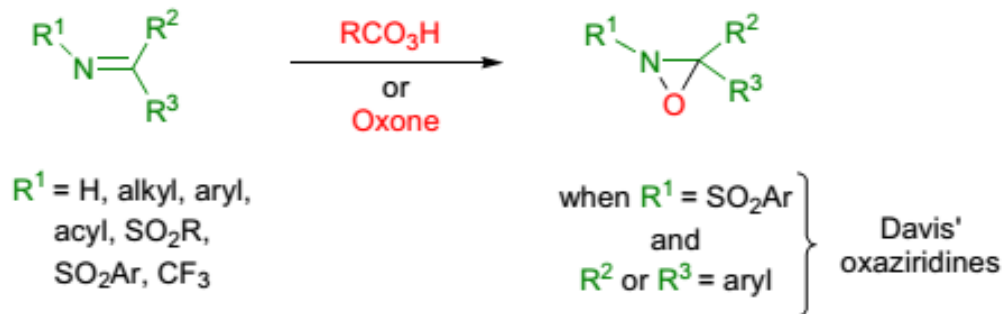


## 全氟取代的氧化杂环丙烷:

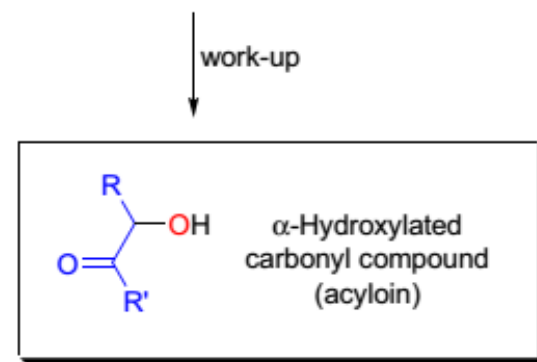
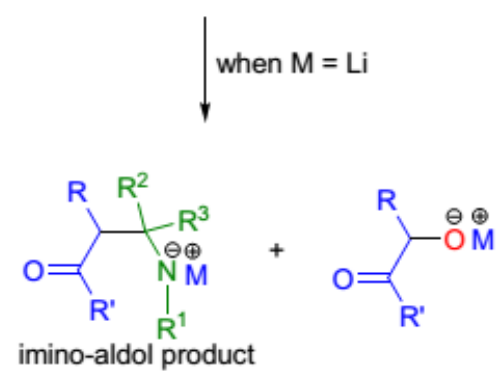
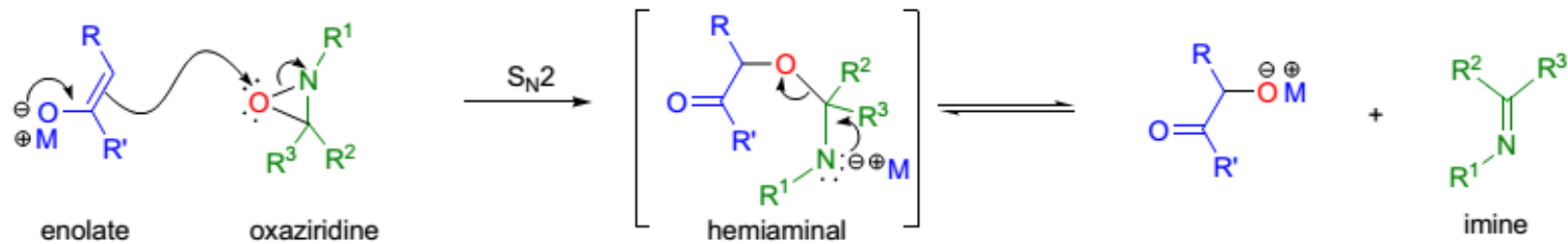
全氟取代氧化杂环丙烷展现著一个独特有趣的反应性在烃类氧的化杂环丙烷中。有者高度的电子withdrawing全氟烷基取代氧化杂环丙烷而合成, 而这种合成的反应性跟双环氧乙烷很像而且比原本的氧化杂环丙烷反应性更好。值得注意的是, perfluoro-alkyl – oxaziridines 对羟化某些特定CH键有着高选择性。全氟取代氧化杂环丙烷可以由全氟亚胺转移到全氟甲基氟化碳基过氧化物和氟金属来作为氢氟酸的清洁剂。

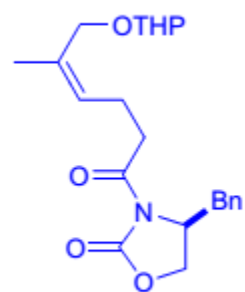


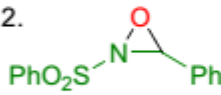
# Davis' oxaziridine oxidations:



[O]	R	Ar	[O]	R	[O]	X	Y
1a	Ph	Ph	2a	Me	3a	H	H
1b	<i>p</i> -MePh	Ph	2b	Ph	3b	Cl	H
1c	<i>p</i> -MePh	<i>o</i> -MePh	2c		3c	MeO	H
1d		2-Cl-5-O <sub>2</sub> NPh	2d		3d	H	MeO
1e		2-Cl-5-O <sub>2</sub> NPh			3e	H	<i>p</i> -MeOBn
					3f	H	<i>p</i> -CF <sub>3</sub> Bn

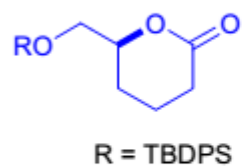
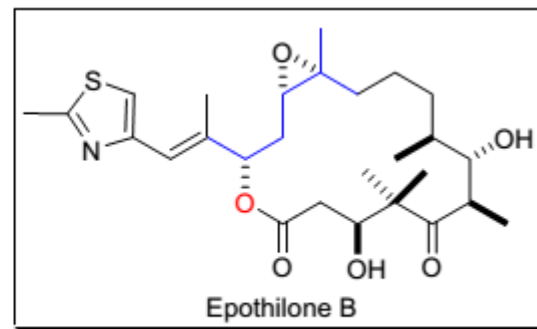


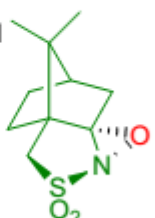


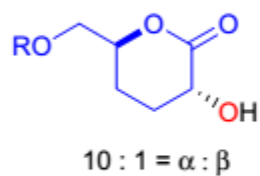
1. NaHMDS, THF, -78 °C
2. 
3. CSA, THF, -78 °C  
71% for 3 steps



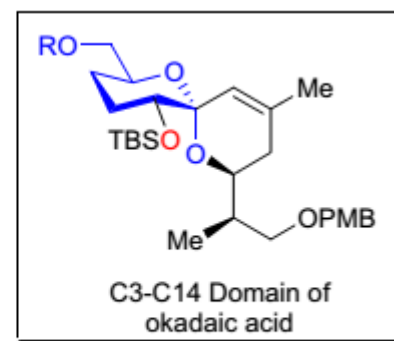
steps

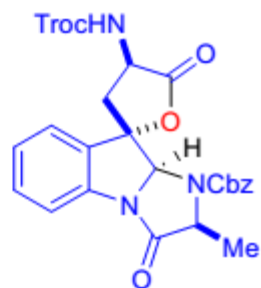
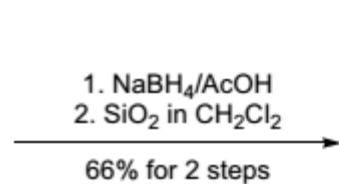
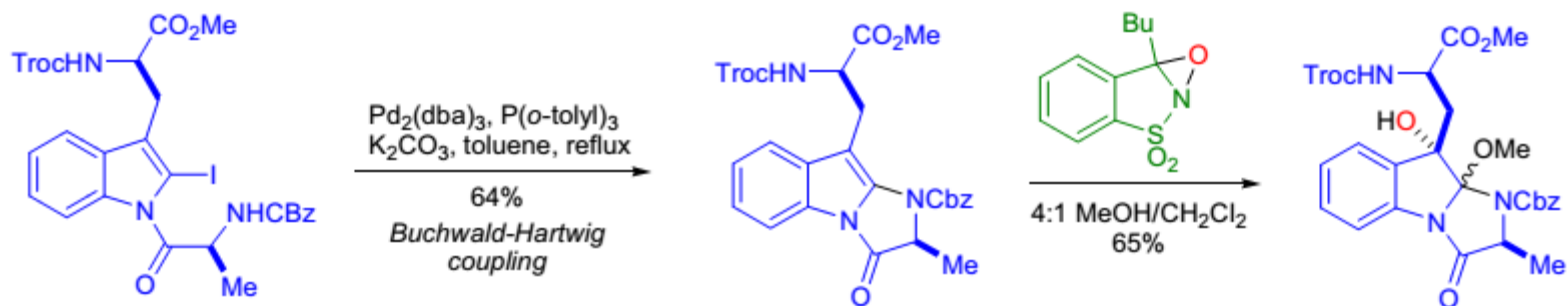


1. LDA / TMEDA / THF  
-78 °C
- then add 
2. quench with CSA; 61%

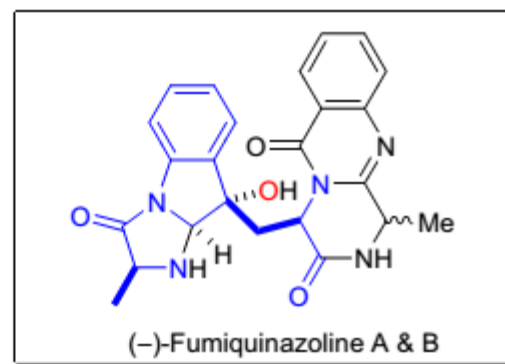


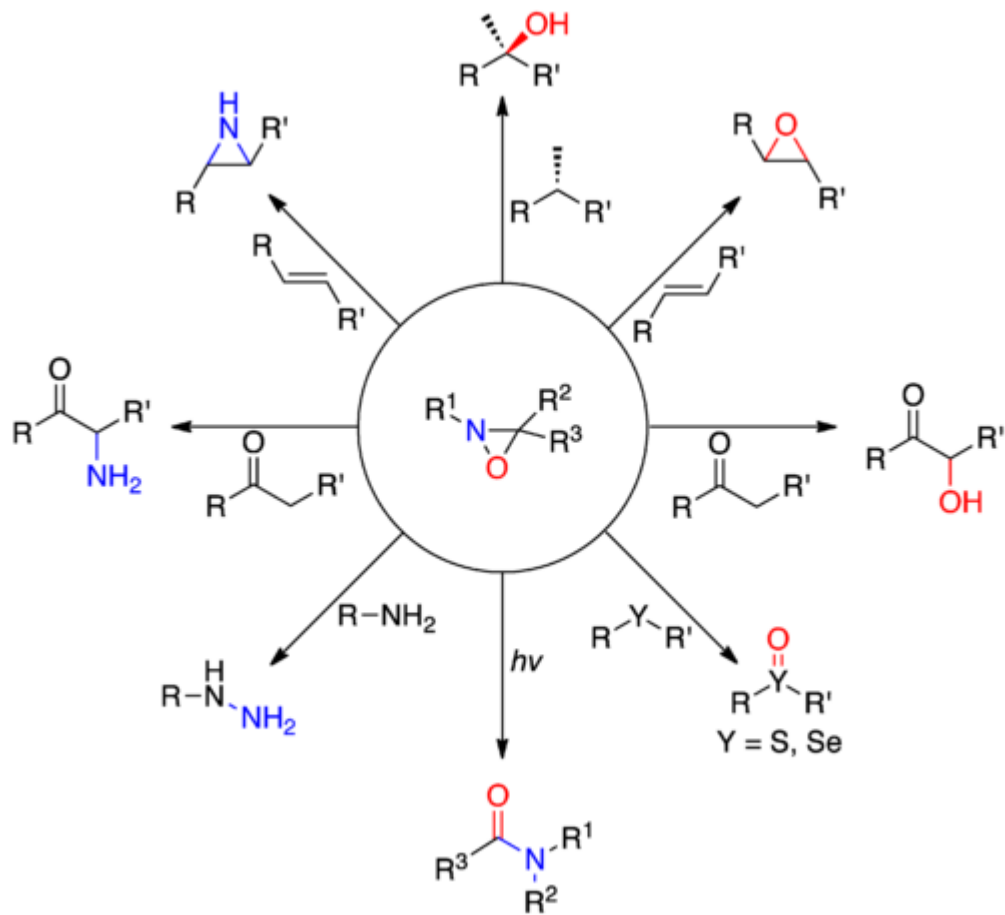
steps





steps

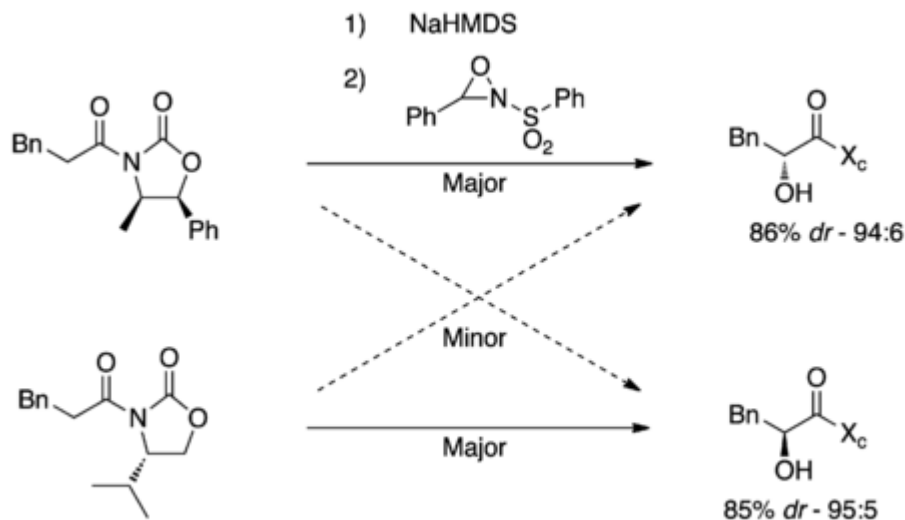




## 氧转移:

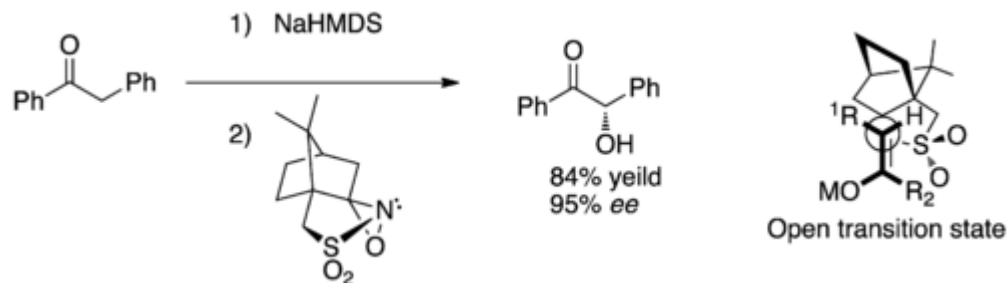
### $\alpha$ -羟基化烯醇

$\alpha$ -羟基或酰偶姻都是合成天然产物的重要分子，合成 $\alpha$ -羟基酮的方法有很多种，包括还原 $\alpha$ -二酮的烯醇化物、取代羟基作为离去基团并且直接氧化烯醇基。氧代二过氧钼（吡啶）-（六甲基磷酰三胺）（MoOPH）和N-sulfonyloxaziridines是在这个反应中是最常见的亲电子的氧。使用N-sulfonyloxaziridines的优点是在高选择性诱导的过程中，较MoOPH和其他氧化剂更容易观察到。而高产量的产物（77-91%）和高比例的DR比（95:5 - 99:1）证实 $\alpha$ -羟基化N-sulfonyloxaziridine是亲电子性。

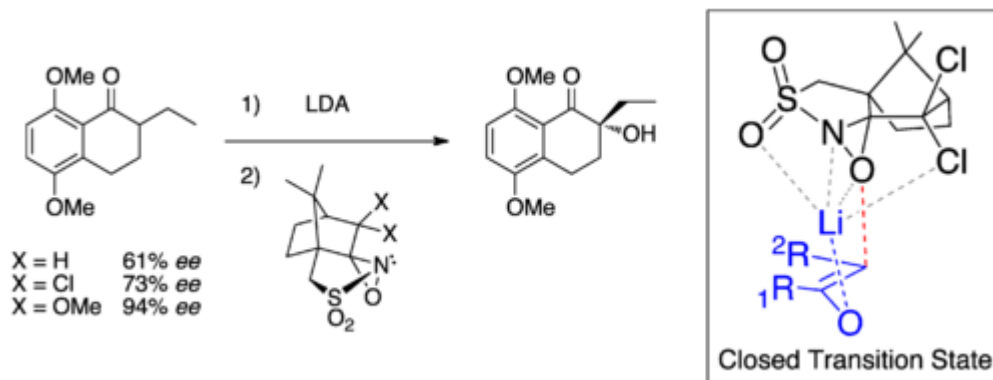




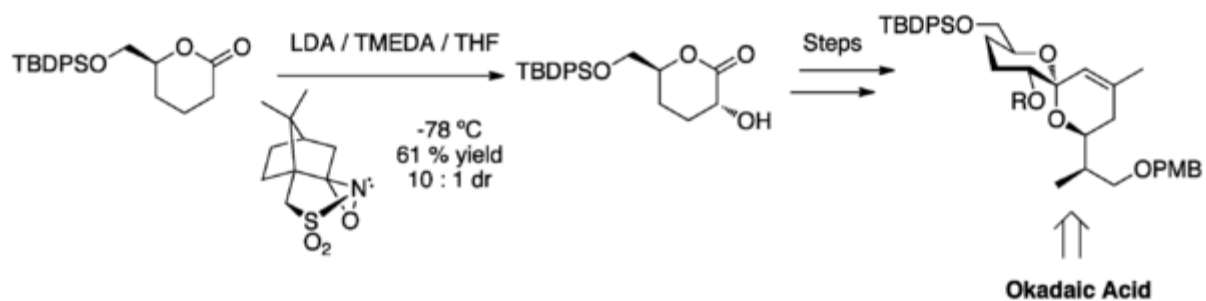
戴维斯研究对非对称羟化的非掌性烯醇(有机分子-camphorsulfonyloxaziridin) 利用 camphorsulfonyloxaziridine 使分子转变高比例的对称性分子，一般认为过度态的状态是由立体结构R1的空间位阻决定。



有趣的是，当 $\alpha$ -配位基团会与氧氮杂环丙烷环形成氧氮杂环丙烷的状况下，羟基化的过程会加以改善在表3b.3c<sup>[14]</sup>在这些例子中，建议是通过closed transition state进行，其中金属含氧阴离子被硫酸盐和coordinating groups on the camphor skeleton稳定。

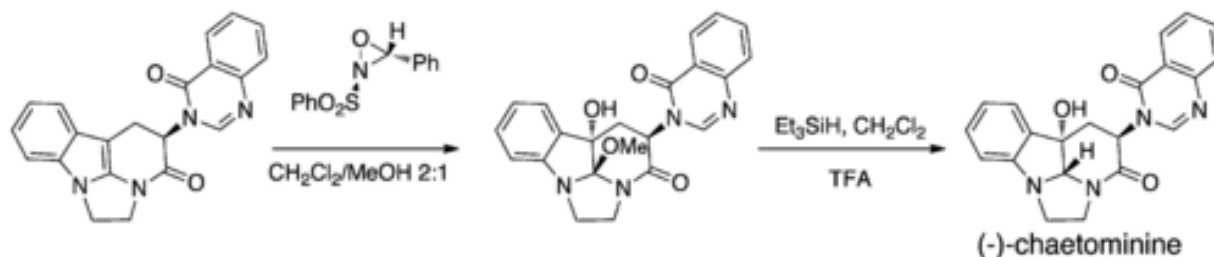


$\alpha$ -羟基和oxaziridines的合成已经被广泛的使用，而霍尔顿紫杉醇和文德紫杉醇的全合成法Wender Taxol total synthesis是一个关键的步骤。此外，福赛斯成功的将C3-C14转变为冈田酸。



## 烯烃环氧化(Epoxidation of alkenes):

烯烃的环氧化反应在有机合成中是一种多用途的合成技术。环氧化合物可以产生出一些有用的官能基团。例如与MCPBA或其他过氧酸进行环氧化反应。Oxaziridines可以生成对酸有高敏感性的环氧化物。进行(-)-Chaetominine合成时，会利用氧氮杂环丙烷环进行氧化反应，如下图所示。

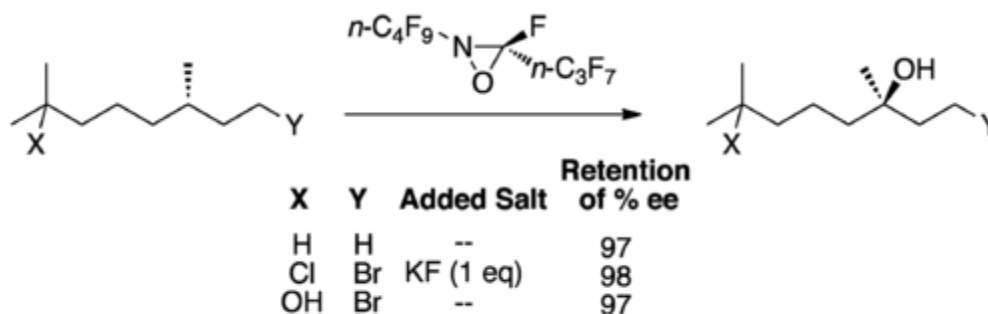


使用不对称环氧化是另一种高产率的合成方法。在文献里面有许多种不对称环氧化，例如sharpless epoxidation the Jacobsen-Katsuki epoxidation and the Juliá-Colonna Epoxidation.这些方法这些方法有一个主要的缺点，为了要有选择性，要先进行特殊的官能基化。The Sharpless epoxidation是利用对烯丙醇、Jacobsen epoxidation要用顺式-双取代的芳基链烯，而Juliá epoxidation是要用 $\alpha$ - $\beta$ 不饱和酮。不对称环氧化氧氮杂环丙烷试剂是在有几个转换的选择，利用足够的非对称诱导，使没有官能化的烯烃具有立体特殊性，达到不同的立体空间面相。此外Lusinichi et al也研究了使用过硫酸氢钾使掌性过氧亚胺正离子盐进行不对称环氧化，在如下图显示的过程。



### 没反应的碳氢化合物被羟基化(Hydroxylation of unactivated hydrocarbons):

Perfluorinated oxaziridin 一般用在水解未反应的碳氢键,使其有显著的区域选择性和不同的立体分辨力。考虑非金属的氧化剂的性质,这是一个高度转换的特性,很少有类似的反应可以有同样的转换率。Perfluorinated oxaziridines 对于三级氢有着高选择性。在羟基化的一级碳和二羟基化的化合物有两个氧化的地方是没有被发现的。非常高的立体化学构型(95 - 98%)

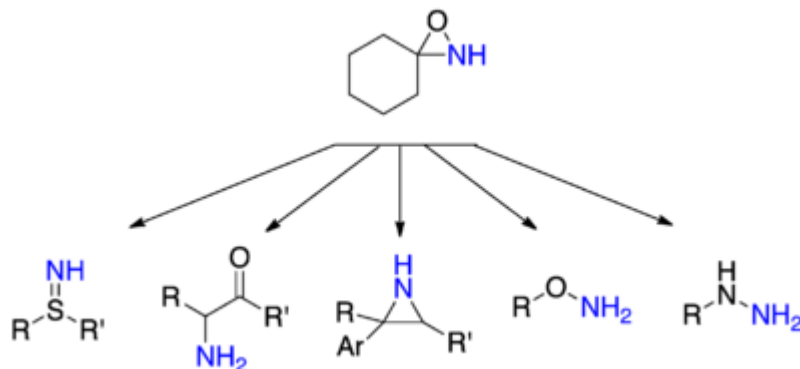


## Nitrogen transfer (氮转移)

现在已经相当少将氧氮杂环丙烷用来氮转移试剂。氧氮杂环丙烷和未取代或酰基化的氮能够进行此化学反应。奥默和施密茨在1964年录得氮转移的第一个实例。

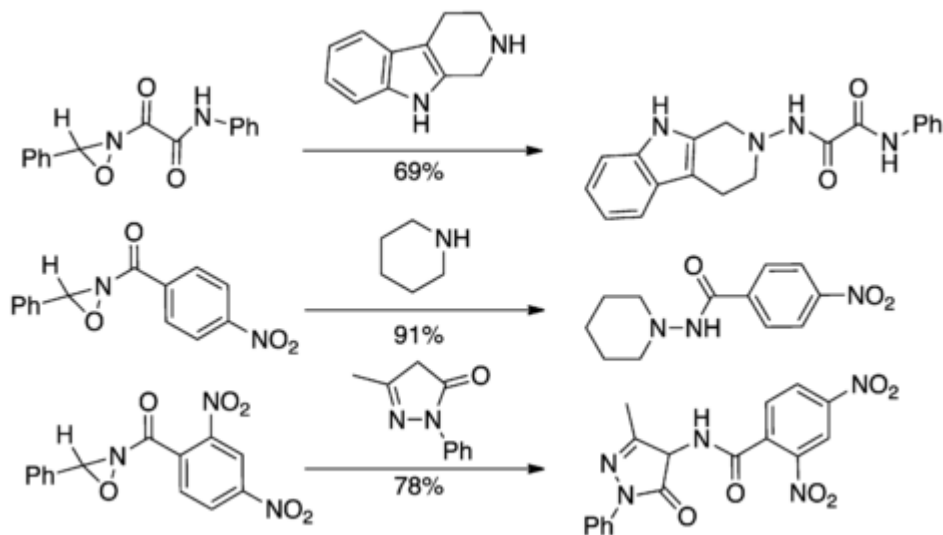
## Amination of N-nucleophiles

N-未取代氧氮杂环进行亲核试剂的胺化，对亲核试剂和相对应的产品来说是很常用的。Hydrazines可以从胺化的2级或3级胺产生，而羟胺和硫羟胺可以被相应的醇和硫醇产生，sulfimides可以从硫醚和 $\alpha$ -氨基酮产生也可以由相应的烯醇化物的攻击产生。



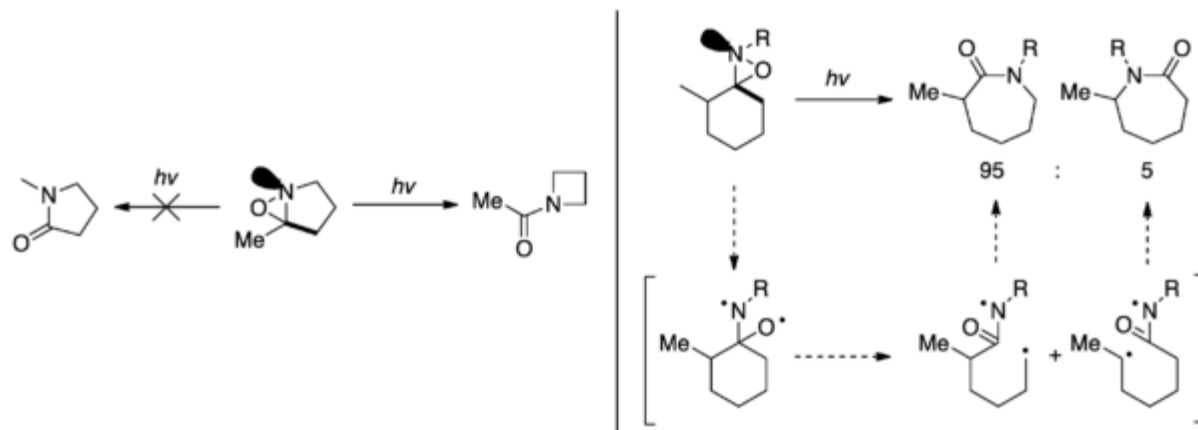
## N-acylamidation:

要转移酰基化上的胺比未取代的胺困难，它不像胺是由氧氮杂环丙烷转移，而且在转移酰胺这方面，目前还没有直接转移的方法。**Acylamine**主要是作为转移亲核试剂的胺和hydrazines。目前有少数论文表示，少数的酰基化的氮与碳亲核试剂成功的进行。

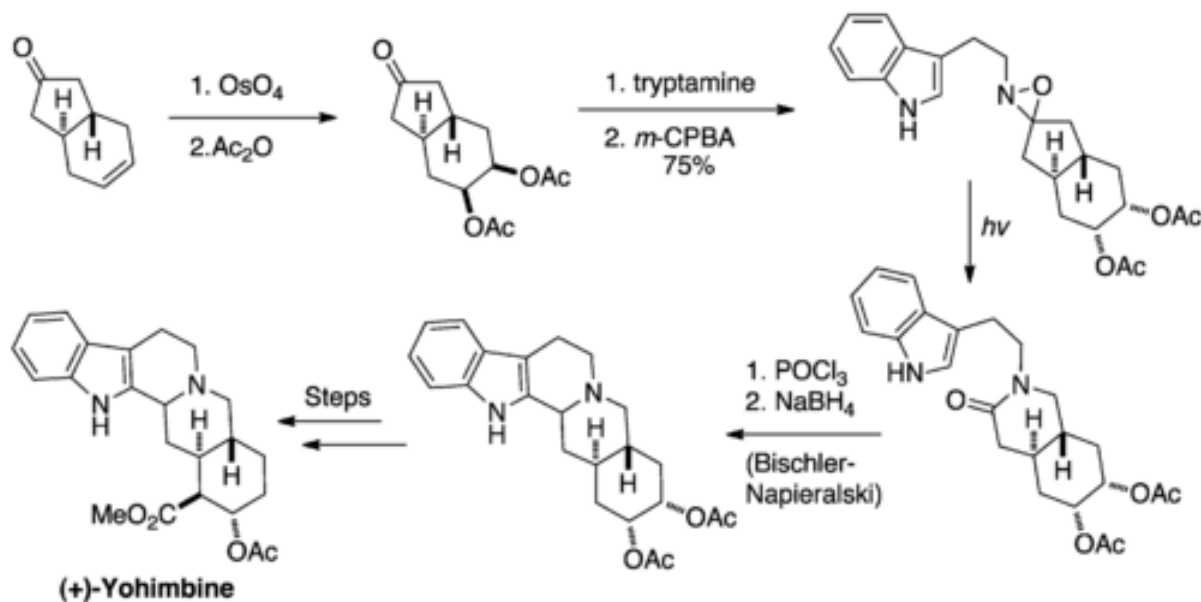


## 重排:

目前研究发现当氧氮杂环丙烷用紫外光照射或在单电子转移之下会透过辐射机制重新排列，例如：**cuspirocyclic**氧氮杂环丙烷进行环扩展到的内酰胺。有趣的是，迁移取代基会受到立体电子效应影响，在氮上的孤对电子常常是最主要迁移的产物。在光的影响中，可以借由下列的选择性重组观察到，掌性氮会受到反相阻隔并直接重排。重组的过程中，左边的热力学产物是较不容易产生出来的，而较喜爱从不稳定的自由基中间物产生右边的产物。

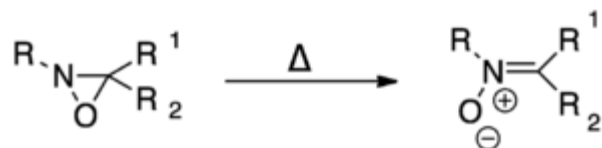


AUBE利用这种重组的反应作为在他合成(+)-yohimbine,[25]的关键步骤, (+)-yohimbine是一种天然药物, 而NIH归类为可以治疗由选择性血清素再吸收抑制剂所引起的勃起功能障碍性问题。





还有值得注意的是氧氮杂环丙烷有可能热重组为硝酮(nitrones), 且产量是相当好的, 相反的利用顺反选择的nitrons的产物通常很少品质也不好。目前认为一些氧氮杂环丙烷经过一段时间会转变为硝酮中间产物。



### Cycloadditions with heterocumulenes:

氧氮杂环丙烷和heterocumulenes在环加成反应中, 加入了独特的五元杂环化合物如下图所示。这反应是由于张力3元环和弱NO键产生。

