

氯化亚砷在有机合成中的应用

刘娜, 黄成军, 周后元*

(上海医药工业研究院, 上海 200437)

摘要: 综述了近年来氯化亚砷在有机合成中的应用进展, 主要涉及氯代化合物、烯烃、酯及酰胺、腈、环式亚硫酸酯、亚磺酰氯等化合物的制备。

关键词: 氯化亚砷; 有机合成; 应用; 制备; 综述

中图分类号: TQ203 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-8255(2007)03-0156-08

Application of Thionyl Chloride in Organic Synthesis

LIU Na, HUANG Cheng-jun, ZHOU Hou-yuan*

(Shanghai Institute of Pharmaceutical Industry, Shanghai 200437)

ABSTRACT: The recent application of thionyl chloride in organic synthesis is reviewed, mainly focusing on the preparation of chlorinated compounds, alkenes, esters, amides, nitriles, cyclic sulfites and sulfinyl chlorides.

Key Words: thionyl chloride; organic synthesis; application; preparation; review

1849年Kremers及Persoz分别发现了一种由S、O、Cl组成的化合物, 后来命名为氯化亚砷(亚硫酸酐, thionyl chloride, I)。I 有很强的化学活性, 广泛用于化学合成, 既可作为重要的氯化试剂, 也可用于分子内、分子间脱水, 制备亚砷等。

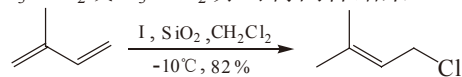
Pizey首先综述了I在有机合成中的应用^[1], Oka综述了I与活泼亚甲基的一些反应并探讨了反应机制^[2], 一些手册中也讨论了I参与的反应^[3]。本文主要收集整理了2000~2005年I参与的、报道较少的一些反应中的应用; 另外与I虽无直接关联, 但其后续衍生物的应用具有特色, 可以拓宽科研思路, 也酌情引述。

1 氯代化合物的制备

I作为氯化试剂, 可用于烯烃的氯化氢加成、醇羟基的氯取代等。

1.1 烯烃的氯化氢加成

有机合成中经常使用的氯代异戊烯(1-氯-3-甲基-2-丁烯, **1**)以往多用相应的烯丙醇或其异构体2-甲基-3-丁烯-2-醇与各种卤化剂反应制得, 极少报道异戊二烯与氯化氢的加成方法。表面控制(surface-mediated)反应在有机合成中日渐受到重视, 较之均相反应多数可得到更好的结果。使用I/二氧化硅/二氯甲烷系统原位发生氯化氢与异戊二烯加成, 产物单一, 操作简便, 适于放大生产; 采用PBr₃/SiO₂或PI₃/SiO₂亦可得同样结果^[4]。



3-氯-2-烯烯酸及其酯是多用途的有机合成中间体, 具有氯原子、碳碳双键和羧基或其酯等官能团。以往采用I与3-取代-2-炔酸**2**的氯化氢加成, 易产生二氯化物, Urdaneta等用I/DMF体系在室温、短时间内与**2**的三键发生氯化氢(来自Vilsmeier-Haack型复合物与羧酸发生的酰氯化反应)加成反应, 反应混合物经冰水处理得到相应的E,Z-3-氯-2-烯烯酸(**3**); 如经醇处理则得到E,Z-3-氯-2-烯烯酸酯**4**。收率及E,Z比例与3-取代基R的结构有关, 反应条件温和, 操作简便^[5]。

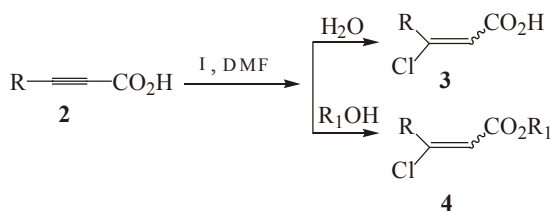
收稿日期: 2006-08-22

作者简介: 刘娜(1980), 女, 硕士研究生, 专业方向: 药物化学研究。

Tel: 021-55514600×204

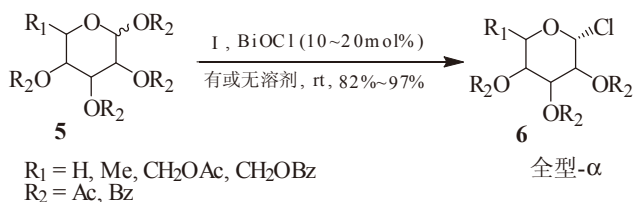
通讯联系人: 周后元(1932), 男, 院士, 博士生导师, 从事药物合成反应和生产工艺研究。

Tel: 021-55514600×230



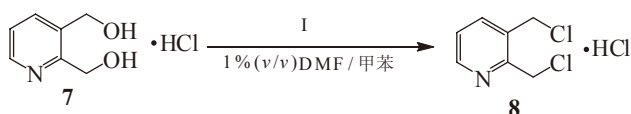
1.2 醇羟基的氯取代

全酰化吡喃糖**5**以往多在质子酸如HCl存在下与I作用形成β-氯代物，另外一些含氯路易斯酸与I联用虽可制备α-氯代物，但收率、选择性不佳。而在I与BiOCl反应原位生成的BiCl₃催化下，可高度立体选择性形成α-氯代物**6**，且与端基碳构型无关。此法收率高，有无溶剂均可，对环境污染小，易于放大，为选择性糖基化提供所需构型的原料^[6]。

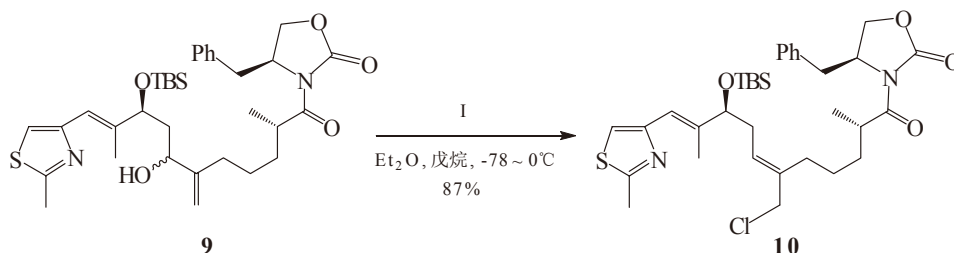


2-或3-羟甲基吡啶的氯化可以用I、三氯化磷、五氯化磷和氯氧磷等。用I作反应剂和溶剂，2,3-二(羟甲基)吡啶盐酸盐(**7**)转化为2,3-二(氯甲基)吡啶盐酸盐(**8**)的收率很高。Grimm等重复该

法，用3倍摩尔量的I与**7**进行氯化，发现物料黏稠，搅拌困难，后处理难以进行；加入预冷的叔丁基甲醚(MTBE)，可放大至2摩尔，但反应时间过长，MTBE在酸性条件下可能分解。同时发现加入I后并非立即反应，而诱导期会造成原料积聚，反应如果突发，温度骤升，MTBE分解产生的异丁烯和二氧化硫大量排出，致使反应无法扩大。加入DMF似可避免“诱导期”，但为了防止突发反应还是摒弃MTBE，改用含DMF的甲苯作为反应溶剂，I于25℃约45min内分3次加至**7**中，反应温度只上升了20℃。此法操作安全，I用量减少(1:1.17)，投料量达3kg，收率89%^[7]。



由于化学结构的特点，醇羟基的氯取代常伴同其他反应，如烯丙位重排、Wagner-Meerwein重排等。在合成抗肿瘤药epothilone D的中间体**10**时，前体**9**的非对映异构体混合物与I在乙醚-戊烷中发生烯丙位重排，高度选择性得到双键移位的反式异构体**10**^[8]。

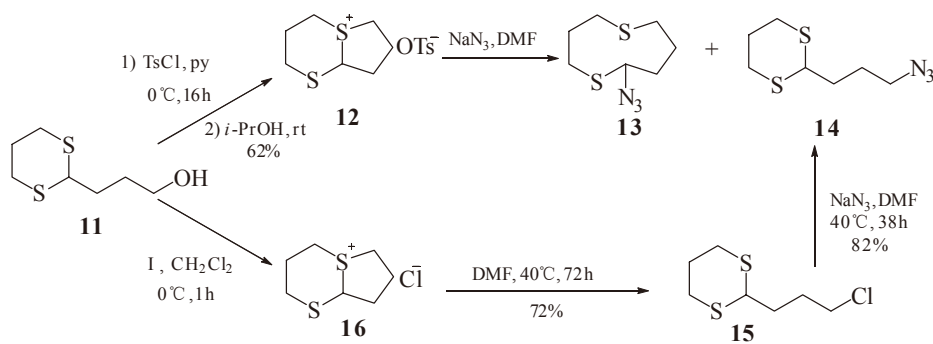


硫缩醛是有机合成中的常用中间体，诸如羰基的保护，特别是α-锂化硫缩醛为羰基阴离子合成的等价物。Gibson等在合成**14**时，通过**11**与对甲苯磺酰氯反应得到中间体**12**，再与叠氮化钠反应，生成近等量的环上及环外取代混合物[2-叠氮-1,6-二硫杂环壬烷(**13**)及2-(3-叠氮丙基)-1,3-二硫杂环己烷(**14**)]。如果改用I/二氯甲烷得类似中间体**16**，在DMF存在下氯离子参与竞争，使硫盐**16**开环成2-(3-氯丙基)-1,3-二硫杂环己烷(**15**)，进而得到**14**，可避免**13**的形成^[9]。

2 烯炔的制备

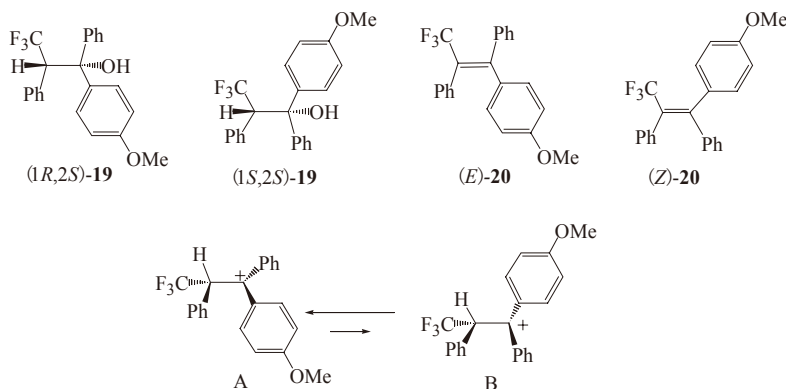
1,1-二氟基-2,2-二(三氟甲基)乙烯的合成及其在杂环化学中的应用，特别是含氟氮杂环，包括具有杀灭节肢昆虫活性的1,4-二氢吡啶和1,4-二氢嘧啶，已于20世纪90年代作了充分的研究。

Golubev等研发含氟杂环合成子时发现一种新的1,1-二氟基-2,2-二(三氟甲基)乙烯的CF₂X类似物**18**(X=H, Cl)。该类化合物可由1,3-二氯四氟丙酮与丙二腈在三乙胺存在下快速、定量反应制得含羟基中间体**17**，曾用P₂O₅脱水失败，而用I获得成

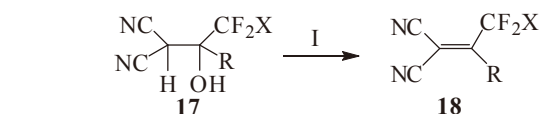


功，便于后续化合物的合成，取代基对收率的影响见表列数据^[10]。

Nemeth等在合成抗乳腺癌的雌激素抑制剂帕诺米芬(panomifene)时发现，酸催化下3,3,3-三氟-1-(4-甲氧基苯基)-1,2-二苯基-1-丙醇(19)的两个非对映异构体(1*R*,2*S*)-19及(1*S*,2*S*)-19脱水生成烯烃异构混合物20，*E*：*Z*=7.7：1。此种脱水的立体选择性是碳阳离子构象稳定性不同的结果^[11]。

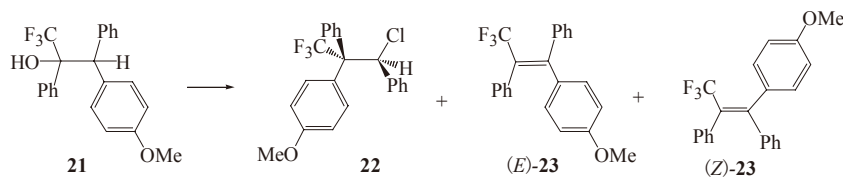


Hornyak等将19的1-位羟基与2-位氢对换一下，得1,1,1-三氟-3-(4-甲氧基苯基)-2,3-二苯基-2-丙醇(21)，其非对映体混合物在酸性(氯化氢/乙醇)条件下脱水困难。使用I/吡啶/氯仿为脱水剂，由于构型不同，一对对映异构体(2*RS*,3*RS*)-21



X	R	收率 / %
Cl	CF ₂ Cl	48
H	CF ₂ Cl	59
H	CF ₂ H	41
Cl	CO ₂ Me	65
Br	CO ₂ Me	63

通过Wagner-Meerwein重排以76%的收率形成单一的氯化物(2*R*,3*S*)-22；而另一对对映异构体(2*RS*,3*SR*)-21反应速度慢，同时发生重排及脱水反应，前者生成氯化物22，占31%；后者生成烯烃23，占36%。



若21中供电子基团对甲氧基苯基由苯基替代，则不发生重排而是脱水成烯烃，收率高达85%。表明对甲氧基苯基有助于离去基分开，发生Wagner-Meerwein重排^[12]。可见化合物的构型、羟基位置、取代基的类别均造成碳阳离子构象的稳定性和

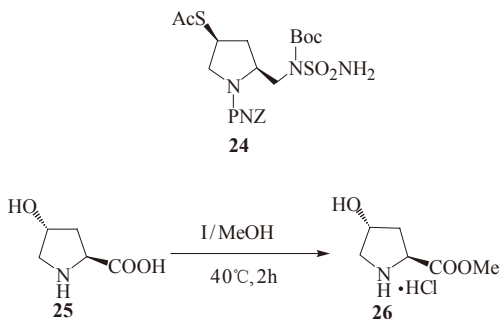
生成速率不同，对于脱水或重排的取向有重要影响。

3 酯、酰氯及酰胺的制备

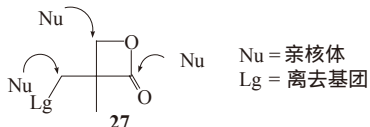
I用于醇和羧酸的酯化已相当普遍，尤其是氨基酸的酯化要达到高收率，必须保护氨基同时除去

酯化产生的水才有可能，I可起到双重作用。

碳青霉烯(carbapenem)化合物是一类新型的抗生素，由于抗菌谱广、活性强而备受关注，在合成doripenem的边链**24**时，羟基脯氨酸(**25**)的甲酯化应用I和甲醇40℃反应2h，收率大于91%，由于甲醇过量，反应不涉及分子内醇羟基^[13]。

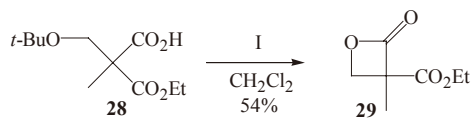


β -内酯**27**具有几个亲核反应点，在有机合成中有多方面应用，如下所示：

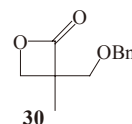


Alexandre等利用叔丁基醚键易断裂的特点制备消旋 β -内酯，以化合物**28**：I=1.7：2的摩尔比即可完成反应，本法收率中等，但考虑到羟基的 α -位无取代而致成环困难的因素，中等收率也是有价

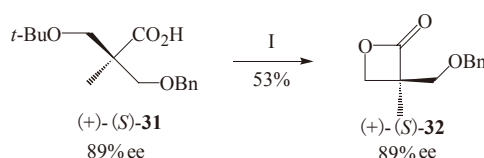
值的，且克服了其他方法伴生副产物的缺陷。



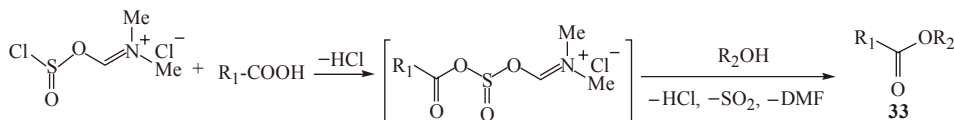
同样当**28**的乙酯基改成苄氧甲基，环合可得相应 β -内酯**30**。



此法用于光学活性 β -内酯的合成亦取得同样效果^[14]。



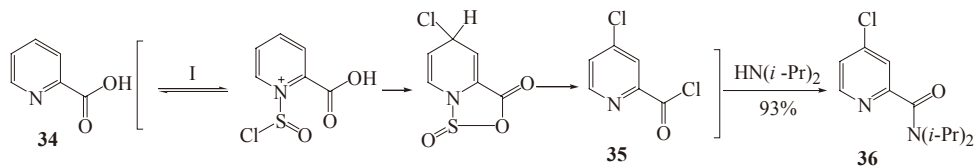
醇类的酯化是有机合成中重要的转化过程之一，虽有多种方法可供选择，然而对于立体位阻较大的醇，经典的酸催化法几乎无效，因此出现各种催化剂和各种活化羧基的脱水剂，对于由I/DMF组成的Vilsmeier-Haack型复合物用于位阻醇的酯化却鲜有报道。Kaul等采用该试剂活化羧基使各种伯醇包括具有位阻的醇和多元醇进行酯化，收率近定量^[15]。



用I制备酰氯是一种较经济简便的方法，早期经常使用过量多倍的I；后来发现加入DMF、NaBr等可在I稍过量条件下得到酰氯。

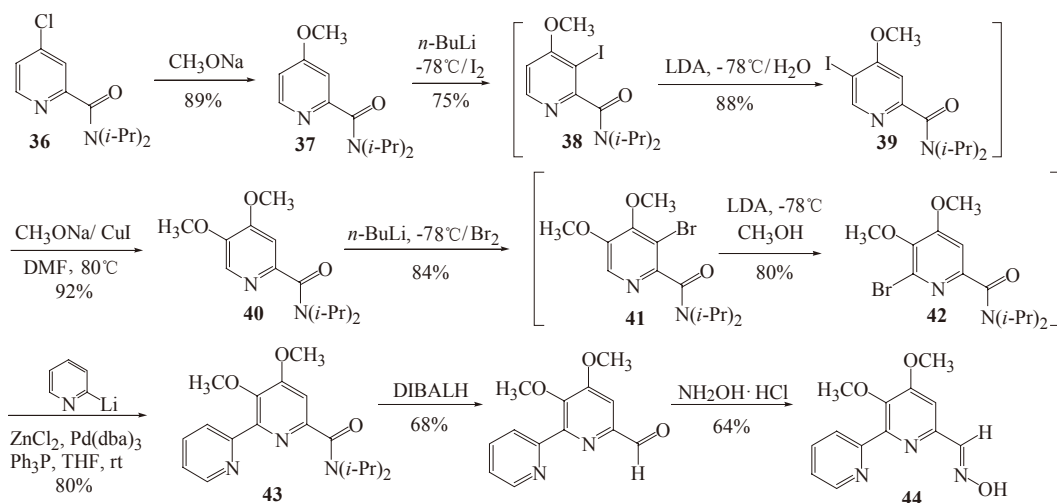
2-吡啶甲酸(**34**)与过量I反应需回流10d，通入二氧化硫后减为4d，Sundberg发现NaBr具有明

显催化作用，依据加入量的多少，合成4-氯-2-吡啶甲酰氯(**35**)的反应时间可缩减至1d甚至4h，反应涉及亲核加成和氧化还原过程，以其甲酯计，收率大于80%^[16]，为吡啶环上引入取代基提供原料。



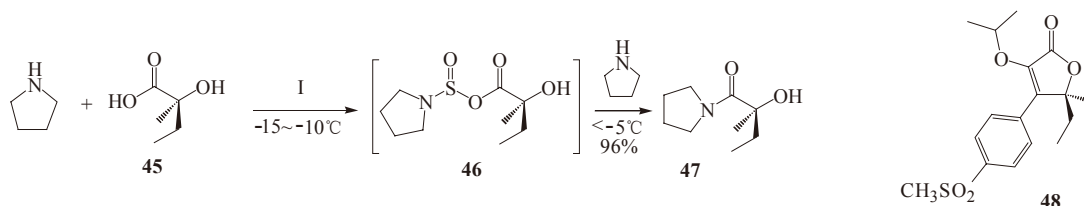
吡啶环上引入取代基的方法，多数事先合成其取代基前体而后闭环成相应吡啶化合物，在合成具抗真菌和酵母菌活性的caerulomycin C(**44**)过程中，Sammakia等采用**35**与二异丙胺制得的4-氯-

N,N-二异丙基吡啶-2-甲酰胺(**36**)研究“卤原子跳迁反应”(halogen dance reaction)，制备吡啶环上取代的衍生物，由于此种“卤原子跳迁”比较新颖，将其化学过程插叙如下^[17]：



N-(*S*)-2-羟基-2-甲基丁酰吡咯烷 (**47**) 是选择性较高的COX-2强抑制剂类非甾体抗炎药(*S*)-5-乙基-5-甲基-3-异丙氧基-4-(4-甲磺酰基苯基)-2-氧代-氧杂环戊烯(**48**)的合成原料, Tan等应用 I 一步法

进行合成, 将4倍量吡咯烷缓慢加至-15~-10°C的(*S*)-2-羟基-2-甲基丁酸(**45**)和 I 的甲苯-四氢呋喃溶液中, 经过混合酸酐**46**得到**47**, 收率达96%, 2-位羟基构型未受到影响, 批量可放大至公斤级^[18]。

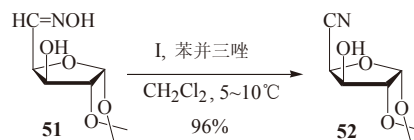


上述方法简便可行, 可尝试替代常规的混合酸酐法或活性酯法。

4 脞的制备

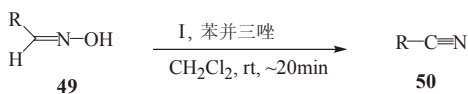
脞是药品、农药及聚合物等的重要起始原料, 已报道许多自脞转化为脞的方法, 但还存在诸如试剂不易得、收率低、反应时间长、温度高及后处理繁琐等不足, 烷基脞尤为明显。Chaudhari等注意到苯并三唑独特的酸、碱性(pKa=8.3)、稳定性和水不溶性, 无异味, 离去性能良好, 优于一般有机碱如吡啶、三乙胺, 可预先将其与 I 制成溶液, 经二氯甲烷或四氢呋喃稀释贮藏, 方便使用。与芳香及脂肪醛脞于室温反应约20~30min便可高收率(>90%)制得脞, 苯环上吸电子和供电子基团均不影响反应收率, 且干扰甲基醚和酸敏感的呋喃环, 酮脞不参与反应^[19]。

端基氰化合物可合成天然C-核苷(C-nucleoside)及其类似物, 氰基的存在可延长糖链, 衍生出氨基酸等。该类化合物通常采用相应的脞脱水或由磺酸酯、三氟甲磺酸酯、卤代物与氰化钠亲核取代。考虑到糖基脞结构的复杂性, 所以由脞到脞再到脞仍然是一个惯用顺序, 但须寻找一种最佳脱水系统, 克服以往方法的不足。Telvekar等将5个糖衍生物应用 I /苯并三唑作为脱水系统, 在二氯甲烷中于5~10°C反应10~15min, 收率达92%~96%, 该反应不影响缩醛保护基, 端基脞的构型不变, 未观察到Beckmann重排^[20]。

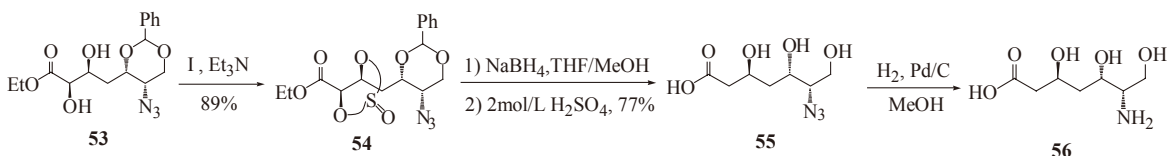


5 环式亚硫酸酯的制备

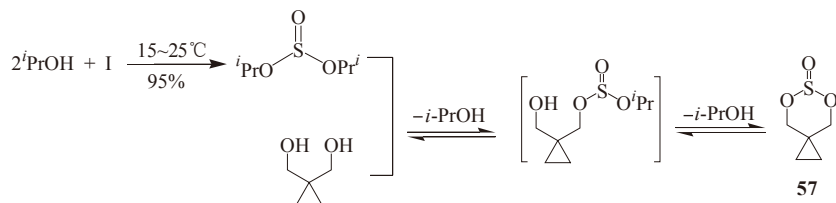
1994年Kolb等综述了环式亚硫酸酯的制备及其反应^[21]。(-)-galantinic acid(**56**)是肽抗生素



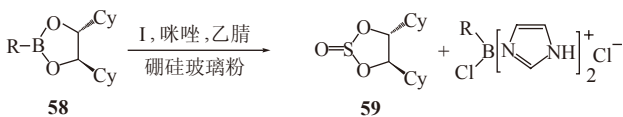
Galantin I 的组成部分, 其强生物活性和具多官能团的独特结构引起了研究者的注意。Pandey等从1,3-丙二醇出发, 经过一系列反应得到中间体**53**,



1,2-及1,3-二醇的环式亚硫酸酯一般由相应的二醇与 I 及碱反应制得, 但副产物较多。King等采用间接法, I 先与异丙醇在甲苯中以95%收率制得亚



在不对称合成中, 现已建立应用手性二醇的硼酸酯以准确控制化合物立体构型的方法^[24], 但有时须水解硼酸酯, 对于(R,R)-或(S,S)-1,2-二烷基-1,2-乙二醇硼酸酯**58**而言, 高浓度时此种操作热力学上不利。Matteson等应用经酸、碱处理并干燥后的硼硅玻璃粉(粒径约0.1~1mm)在有机碱, 特别是咪唑存在下加 I 进行反应, 使乙二醇硼酸酯转化成相应的环式亚硫酸酯**59**, R为Ph、Bn等时, 收率达95%以上。**59**碱水解得到相应的二醇, 为不对称二醇合成过程中的保护与去保护提供了一种可供选择的方法(Cy: 环己基)^[25]。



6 亚磺酰氯、亚砷、亚磺酰胺的制备

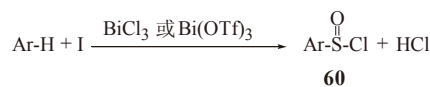
亚磺酰氯、亚砷特别是手性亚磺酰胺和手性亚砷在不对称合成、分子识别、化学合成药等方面扮演重要角色, 为合成研究人员瞩目。

Peyronneau等筛选了多种路易斯酸催化剂, 促进 I 与芳烃反应合成芳基亚磺酰氯, 只有三氯化铋或三氟甲磺酸铋具有良好的催化作用, 用量仅为0.5~2mol%, 富电子芳烃于60℃左右转化成相应的芳基亚磺酰氯**60**, 如同Friedel-Crafts反应, BiCl₃或Bi(OTf)₃很可能通过路易斯酸配合物活化 I 参与反

后者与 I/Et₃N作用得到环式亚硫酸酯**54**, 经硼氢化钠还原, 高选择性地去酯的α-位羟基得**55**, 提供了一种脂肪族去羟基的简便方法^[22]。

硫酸二异丙酯, 后者再与各种二醇进行酸或碱催化酯交换, 蒸除异丙醇可使平衡右移, 得到相应环亚硫酸酯, 副反应减少, 6例收率83%~100%^[23]。

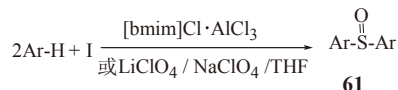
应, 12例收率87%~99%。**60**热不稳定, 在反应和处理过程中应加注意^[26]。



直接用Friedel-Crafts反应制备亚砷常常带有铊盐和氯化物等副产物, 研究人员常用离子液体为溶剂以减少副反应。Mohile等首次报道 I 与芳烃或含邻、对位定位基团芳烃在离子液体1-丁基-3-甲基咪唑鎓盐[bmim]Cl·AlCl₃ (0.5<N≤0.67, N是三氯化铝在离子液体中的摩尔分数)中进行Friedel-Crafts反应, 特别适于对称的二芳基亚砷**61**的制备, 反应条件温和, 产物单一, 9例收率均近定量。

I 与邻、对位等定位基团取代的芳烃参与的上述反应, 虽以*p,p'*-为主产物, 但也伴生*o,p*-及*o,o'*-等异构体, 实际应用受到一定限制^[27]。

Bandgar等采用过氯酸钠或过氯酸锂作催化剂(10mol%), 在四氢呋喃中室温实现芳烃与 I 的Friedel-Crafts反应, 收率较前法略低, 但其异构体含量减少, 操作简便, 21例收率79%~89%^[28]。

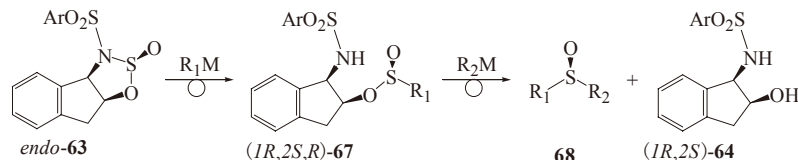


手性亚砷的制备有两种截然不同的选择: 一为不同取代基硫醚的不对称氧化, 另一为本文叙述的环式手性亚硫酸基的转移。I 与(-)-麻黄碱

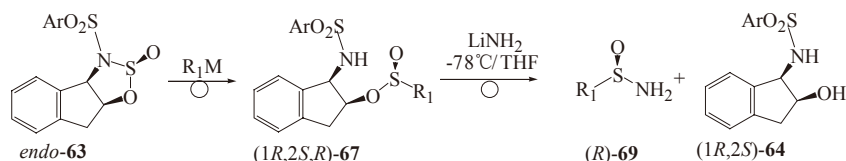
形成的2-氧代-1,2,3-噁嗪啉(62), 碳亲核试剂选择性开裂S-O键形成N-甲基亚磺酰胺, 再与第二个碳亲核试剂作用开裂S-N形成亚砷, 收率低、光学纯度差, 无实用价值。Han等用吸电子芳磺酰基代替62的甲基生成63, 以削弱S-N键, 增强S-O键, 逆转开裂次序为先S-N再S-O, 得高光学纯度手性亚砷。为避免反应复杂化, 先以构象受限的1-芳磺酰胺基-(1*R*,2*S*)-(+)-顺-2-羟基二氢茚(64)作为手性辅基与 I 反应得63, 其中亚磺酰基硫原子构型 *endo*(*S*)/*exo*(*R*) 的比例与芳环取代基, 特别是有机碱类型和反应溶剂的种类密切相关。

其后Han等以价廉易得、构象可变的去甲麻黄碱的N-对甲苯磺酰化合物(1*S*,2*R*)-65或其对映体(1*R*,2*S*)-65作手性辅剂与 I 在吡啶/THF中反应, 高收率(95%)和高光学纯度(*de*>99%)制得(2*S*,4*R*,5*S*)-N-对甲苯磺酰基-4-甲基-5-苯基-2-氧代-1,2,3-噁嗪啉[(2*S*,4*R*,5*S*)-66], 用对映体(1*R*,2*S*)-65同样可制得(2*R*,4*S*,5*R*)-66。

endo-63分先后两次与不同有机金属碳亲核



如第一次加入有机金属试剂, 第二次改加氨基化锂, 则可得手性亚磺酰胺69, 后者是合成手性胺和氨基酸的起始原料。

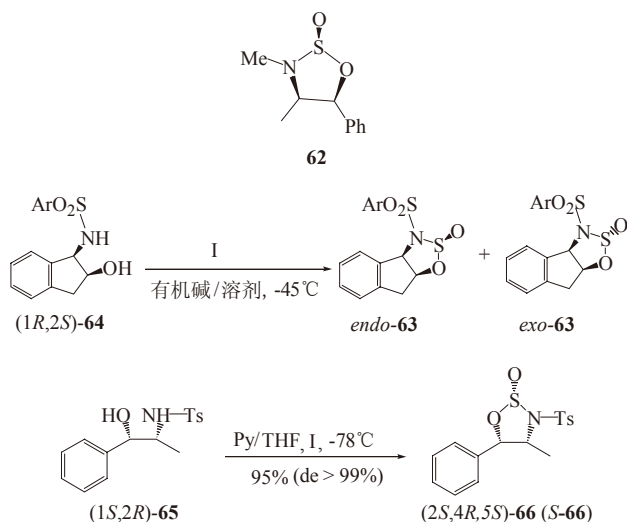


氯化亚砷作为一个“老”试剂, 在有机合成中的应用并未局限于以往的典型反应; 随着有机化学的发展, 仍将不断在非典型的反应中发挥新作用。

致谢: 本文承王其灼先生校阅。

参考文献:

[1] Pizey SS. Synthetic Reagents[M]. Vol 1, New York: John Wiley & Sons. Inc., 1974: 321-357.
 [2] Oka K. Some applications of thionyl chloride in synthetic



试剂(不同的格氏试剂或有机锂试剂)反应, 每一次均造成硫原子构型反转, 得手性亚砷68, 收率70%~90%, *ee*值95%~99%, 其构型由CIP惯例决定, 手性辅剂几乎定量回收。*exo*-63或(2*S*,4*R*,5*S*)-66、(2*R*,4*S*,5*R*)-66制备手性亚砷与上法类似。

exo-63或(2*S*,4*R*,5*S*)-66, (2*R*,4*S*,5*R*)-66亦可得到相应手性亚磺酰胺, 2步连乘收率80%~90%, *ee*值90%~99%^[29,30]。

organic chemistry[J]. *Synthesis*, 1981, (9): 661-681.

[3] Pearson AJ, Roush WR, *et al.* Handbook of reagents for organic synthesis activating agents and protecting groups [M]. 2nd ed, New York: John Wiley & Sons. Inc., 2000: 370-373.
 [4] Marcio CS, Antonio MS. Surface-mediated hydrohalogenation of isoprene. A facile preparation of prenyl halides[J]. *Synth Commun*, 2003, 33 (13): 2181-2186.
 [5] Urdaneta NA, Herrera JC, Salazar J, *et al.* Hydrochlorination of 2,3-acetylenic acids with thionyl chloride in dimethylfor-

- mamide[J]. *Synth Commun*, 2002, **32**(19): 3003-3009.
- [6] Ghosh R, Chakraborty A, Maiti S. Highly stereoselective synthesis of peracylated α -aldopyranosyl chlorides from aldopyranose peracetates and thionyl chloride catalyzed by BiCl₃ generated *in situ* from the procatalyst BiOCl[J]. *Tetrahedron Lett*, 2004, **45**: 9631-9634.
- [7] Grimm JS, Maryanoff CA, Patel M, *et al.* Reaction safety: a critical parameter in the development of a scaleable synthesis of 2,3-bis-chloromethylpyridine hydrochloride[J]. *Org Process Res Dev*, 2002, **6**(6): 938-942.
- [8] Taylor RE, Chen Y. Total synthesis of epothilones B and D[J]. *Org Lett*, 2001, **3**(14): 2221-2224.
- [9] Gibson M, Goodman JM, Farrugia LJ, *et al.* Controlling neighbouring group participation from thioacetals[J]. *Tetrahedron Lett*, 2003, **44**: 2841-2844.
- [10] Golubev AS, Pasternak PV, Shidlovskii AF, *et al.* Synthesis and some heterocyclisation reactions of CF₂H- and CF₂Cl-substituted 1,1-dicyanoethylenes[J]. *J Fluor Chem*, 2002, **114**(1): 63-74.
- [11] Nemeth G, Kapiller-Dezsofi R, Lax G, *et al.* New practical synthesis of panomifene. The effect of 2-trifluoromethyl substituent on the stereoselectivity of dehydration of 1,1,2-triarylethanol[J]. *Tetrahedron*, 1996, **52**(39): 12821-12830.
- [12] Hornyak G, Fetter J, Lempert K, *et al.* Dissimilar reactivities of diastereomeric 1,1,1-trifluoro-3-(4-methoxyphenyl)-2,3-diphenylpropan-2-ols in an attempted elimination reaction[J]. *J Fluor Chem*, 2001, **108**(2): 239-244.
- [13] Nishino Y, Komurasaki T, Yuasa T, *et al.* Practical large-scale synthesis of the 2-aminomethylpyrrolidin-4-ylthio-containing side chain of the novel carbapenem antibiotic doripenem[J]. *Org Process Res Dev*, 2003, **7**(5): 649-654.
- [14] Alexandre FR, Legoupy S, Huet F. A new synthetic route to β -unsubstituted β -lactones by intramolecular cyclization[J]. *Tetrahedron*, 2000, **56**(24): 3921-3926.
- [15] Kaul S, Kumar A, Sain B, *et al.* A simple and convenient one-pot synthesis of fatty acid esters from hindered alcohols using *N,N*-dimethylchlorosulfitemethan-iminium chloride as dehydrating agent[J]. *Synth Commun*, 2002, **32**(18): 2885-2891.
- [16] Sundberg RJ, Jiang SC. Improved procedures for preparation of 4-hydroxy- and 4-methoxy-2-aminopyridines[J]. *Org Prep Proced Int*, 1997, **29**(1): 117-122.
- [17] Sammakia T, Stangeland EL, Whitcomb MC. Total synthesis of caerulomycin C *via* the halogen dance reaction[J]. *Org Lett*, 2002, **4**(14): 2385-2388.
- [18] Tan LS, Chen CY, Chen WR, *et al.* Practical enantioselective synthesis of a COX-2 specific inhibitor[J]. *Tetrahedron*, 2002, **58**(37): 7403-7410.
- [19] Chaudhari SS, Akamanchi KG. Thionyl chloride-benzotriazole: an efficient system for transformation of aldoximes to nitriles[J]. *Synth Commun*, 1999, **29**(10): 1741-1745.
- [20] Telvekar VN, Akamanchi KG. A simple system for preparation of protected glycosidic carbohydrate nitriles from corresponding oximes[J]. *Synth Commun*, 2004, **34**(13): 2331-2336.
- [21] Kolb HC, Van Nieuwenhze MS, Sharpless KB. Catalytic asymmetric dihydroxylation[J]. *Chem Rev*, 1994, **94**(8): 2483-2547.
- [22] Pandey SK, Kandula SV, Kumar P. Enantioselective synthesis of (-)-galantinic acid[J]. *Tetrahedron Lett*, 2004, **45**(30): 5877-5879.
- [23] King SA, Pipik B, Conlon DA, *et al.* Preparation of cyclic sulfites by transesterification of diols and diisopropyl sulfite[J]. *Synth Commun*, 1997, **27**(4): 701-707.
- [24] Matteson DS. α -Halo boronic esters in asymmetric synthesis [J]. *Tetrahedron*, 1998, **54**(36): 10555-10607.
- [25] Matteson DS, Hiscox WC, Fabry-Asztalos L, *et al.* Glass-catalyzed conversion of boronic esters of asymmetric diols to diol sulfites and amine complexes of boron halides[J]. *Organometallics*, 2001, **20**(13): 2920-2923.
- [26] Peyronneau M, Roques N, Mazieres S, *et al.* Catalytic Lewis acid activation of thionyl chloride: application to the synthesis of aryl sulfinyl chlorides catalyzed by bismuth (III) salts[J]. *Synlett*, 2003, **5**: 631-634.
- [27] Mohile SS, Potdar MK, Salunkhe MM. An ionic liquid-mediated expeditious route to the syntheses of diaryl sulfoxides[J]. *Tetrahedron Lett*, 2003, **44**(6): 1255-1258.
- [28] Bandgar BP, Makone SS. Lithium/sodium perchlorate catalyzed synthesis of symmetrical diaryl sulfoxides[J]. *Synth Commun*, 2004, **34**(4): 743-750.
- [29] Han ZX, Krishnamurthy D, Grover P, *et al.* Practical and highly stereoselective technology for preparation of enantiopure sulfoxides and sulfinamides utilizing activated and functionally differentiated *N*-sulfonyl-1,2,3-oxathiazolidine-2-oxide derivatives[J]. *Tetrahedron*, 2005, **61**(26): 6386-6408.
- [30] Fanelli DL, Szweczyk JM. Organic Syntheses[M]. Coll Vol 10, New Jersey: John Wiley & Sons. Inc., 2004: 47.

作者: 刘娜, 黄成军, 周后元, LIU Na, HUANG Cheng-jun, ZHOU Hou-yuan
作者单位: 上海医药工业研究院, 上海, 200437
刊名: 中国医药工业杂志 **ISTIC PKU**
英文刊名: CHINESE JOURNAL OF PHARMACEUTICALS
年, 卷(期): 2007, 38(3)
被引用次数: 4次

参考文献(30条)

1. Pizey SS Synthetic Reagents 1974
2. Oka K Some applications of thionyl chloride in synthetic organic chemistry[外文期刊] 1981(09)
3. Pearson AJ;Roush WR Handbook of reagents for organic synthesis activating agents and protecting groups 2000
4. Marcio CS;Antonio MS Surface-mediated hydrohalogenation of isoprene. A facile preparation of prenyl halides[外文期刊] 2003(13)
5. Urdaneta NA;Herrera JC;Salazar J Hydrochlorination of 2,3-acetylenic acids with thionyl chloride in dimethylformamide [外文期刊] 2002(19)
6. Ghosh R;Chakraborty A;Maiti S Highly stereoselective synthesis of peracylated α -aldopyranosyl chlorides from aldopyranose peracetates and thionyl chloride catalyzed by BiCl₃ generated in situ from the procatalyst BiOCl[外文期刊] 2004(52)
7. Grimm JS;Maryanoff CA;Patel M Reaction safety: a critical parameter in the development of a scaleable synthesis of 2,3-bis-chloromethylpyridine hydrochloride[外文期刊] 2002(06)
8. Taylor RE;Chen Y Total synthesis of epothilones B and D[外文期刊] 2001(14)
9. Gibson M;Goodman JM;Farrugia LJ Controlling neighbouring group participation from thioacetals[外文期刊] 2003(14)
10. Golubev AS;Pasternak PV;Shidlovskii AF Synthesis and some heterocyclisation reactions of CF₂H- and CF₂Cl-substituted 1,1-dicyanoethylenes 2002(01)
11. Nemeth G;Kapiller-Dezsofi R;Lax G New practical synthesis of panomifene. The effect of 2-trifluoromethyl substituent on the stereoselectivity of dehydration of 1,1,2-triarylethanols[外文期刊] 1996(39)
12. Hornyak G;FeRer J;Lempert K Dissimilar reactivities of diastereomeric 1,1,1-trifluoro-3-(4-methoxyphenyl)-2,3-diphenylpropan-2-ols in an attempted elimination reaction 2001(02)
13. Nishino Y;Komurasaki T;Yuasa L Practical large-scale synthesis of the 2-aminomethylpyrrolidin-4-ylthio-containing side chain of the novel carbapenem antibiotic doripenem[外文期刊] 2003(05)
14. Alexandre FR;Legoupy S;Huet F A new synthetic route to β -unsubstituted β -lactones by intramolecular cyclization[外文期刊] 2000(24)
15. Kaul S;Kumar A;Sain B A simple and convenient one-pot synthesis of fatty acid esters from hindered alcohols using N,N-dimethylchlorosulfite-methan-iminium chloride as dehydrating agent[外文期刊] 2002(18)
16. Sundberg RJ;Jiang SC Improved procedures for preparation of 4-hydroxy- and 4-methoxy-2-aminopyridines 1997(01)
17. Sammakia T;Stangeland EL;Whitcomb MC Total synthesis of caerulomycin C via the halogen dance reaction[外文期刊] 2002(14)
18. Tan LS;Chen CY;Chen WR Practical enantioselective synthesis of a COX-2 specific inhibitor[外文期刊] 2002(37)
19. Chaudhari SS;Akamanchi KG Thionyl chloride/benzotriazole: an efficient system for transformation of aldoximes to nitriles[外文期刊] 1999(10)
20. Telvekar VN;Akamanchi KG A simple system for preparation of protected glycosidic carbohydrate nitriles from corresponding oximes[外文期刊] 2004(13)
21. Kolb HC;Van Nieuwenhze MS;Sharpless KB Catalytic asymmetric dihydroxylation[外文期刊] 1994(08)
22. Pandey SK;Kandula SV;Kumar P Enantioselective synthesis of (-)-galantinic acid[外文期刊] 2004(30)

23. [King SA;Pipik B;Conlon DA Preparation of cyclic sulfites by transesterification of diols and diisopropyl sulfite](#)[外文期刊] 1997(04)
24. [Matteson DS \$\alpha\$ -Halo boronic esters in asymmetric synthesis](#)[外文期刊] 1998(36)
25. [Matteson DS;Hiscox WC;Fabry-Asztalos L Glasscatalyzed conversion of boronic esters of asymmetric diols to diol sulfites and amine complexes of boron halides](#)[外文期刊] 2001(13)
26. [Peyronneau M;Roques N;Mazieres S Catalytic Lewis acid activation of thionyl chloride:application to the synthesis of aryl sulfinyl chlorides catalyzed by bismuth\(III\) salts](#) 2003
27. [Mohile SS;Potdar MK;Salunkhe MM An ionic liquidmediated expeditious route to the syntheses of diaryl sulfoxides](#)[外文期刊] 2003(06)
28. [Bandgar BP;Makone SS Lithium/sodium perchlorate catalyzed synthesis of symmetrical diaryl sulfoxides](#)[外文期刊] 2004(04)
29. [Han ZX;Krishnamurthy D;Grover P Practical and highly stereoselective technology for preparation of enantiopure sulfoxides and sulfinamides utilizing activated and functionally differentiated N-sulfonyl-1-2-3-oxathiazolidine-2-oxide derivatives](#)[外文期刊] 2005(26)
30. [Fanelli DL;Szewczyk JM Organic Syntheses](#) 2004

本文读者也读过(2条)

1. [王加荣. 王荣海. WANG Jia-rong. WANG Rong-hai 氯化亚砷产业发展现状及对策](#)[期刊论文]-[化学工业](#)2008, 26(11)
2. [毛红晶. 王可人. 龚祝南 苄醇类化合物氯代反应的研究](#)[期刊论文]-[安徽农业科学](#)2009, 37(3)

引证文献(5条)

1. [杨国华. 郭昊. 翟凤俊 甲氧菊酯酰氯化工艺优化](#)[期刊论文]-[山东化工](#) 2015(10)
2. [王龙书. 黄建军. 罗春. 肖乐扩 乙酰基阿托品盐酸盐的制备](#)[期刊论文]-[广东化工](#) 2013(6)
3. [毛红晶. 王可人. 龚祝南 苄醇类化合物氯代反应的研究](#)[期刊论文]-[安徽农业科学](#) 2009(3)
4. [贾云宏. 王立冬. 赵晨晨. 马玉梅 \$\alpha, \alpha\$ -二甲基苄醇的氯代研究](#)[期刊论文]-[安徽农业科学](#) 2011(8)
5. [黄颜炯. 薛冬桦. 吴作林 \(R, R\)-\(+\) -2, 3-二甲氧基-N, N', N' -四环己丁二酰胺的合成与表征](#)[期刊论文]-[长春工业大学学报\(自然科学版\)](#) 2008(6)

引用本文格式: [刘娜. 黄成军. 周后元. LIU Na. HUANG Cheng-jun. ZHOU Hou-yuan 氯化亚砷在有机合成中的应用](#)[期刊论文]-[中国医药工业杂志](#) 2007(3)