

过二硫酸盐在农药和医药中间体合成中的应用

吕雷阳^{*1,3}, 高龙强², 温光永³, 陈凯⁴

(1. 中国人民大学 化学与生命资源学 光转换材料与生物光子学实验室, 北京 100872;

2. 福建省展化化工有限公司研发部, 福建 三明 365300;

3. 福建省三明市清流县高级职业中学 化工专业教研室, 福建 三明 365300;

4. 三明学院 资源与化工学院, 福建 三明 365004)

摘要:过硫酸盐是一种廉价、易于操作和环境友好的强氧化剂, 广泛应用于有机合成、电子工业、土壤修复、纺织印染、造纸、矿产开采、医用消毒等领域。在加热、光照或过渡金属存在条件下, 过硫酸盐可分解生成硫酸根自由基负离子($\text{SO}_4^{\cdot-}$), 这种自由基负离子具有很强的单电子氧化性, 能够氧化多种中性分子或负离子, 生成相应的自由基活性中间体, 后续可进行一系列化学转化, 从而构建结构多样性的化合物。主要介绍过二硫酸盐在农药和医药中间体合成中的应用, 包括氯虫苯甲酰胺类杀虫剂、抗精神病药物依匹哌唑、抗肿瘤药物替吡法尼、西地那非、单环 β -内酰胺类抗生素、生物碱 Botryllazine A 以及萜类 (+)-Chromazonanol 等, 期望能够进一步开发过硫酸盐在有机合成和制药领域的更多应用。

关键词:过硫酸盐; 氧化剂; 自由基; 农药中间体; 医药中间体; 有机合成

中图分类号: O626 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-3283(2025)02-0008-08

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2024.0445

Application of Persulfate in the Synthesis of Pesticides and Pharmaceutical Intermediates LV Lei-yang^{*1,3}, GAO Long-qiang², WEN Guang-yong³, CHEN Kai⁴ (1. Key Laboratory of Advanced Light Conversion Materials and Biophotonics, School of Chemistry and Life Resources, Renmin University of China, Beijing 100872, China; 2. Department of Research and Development, Fujian ZhanHua Chemical Co., Ltd., Sanming 365300, China; 3. Department of Chemical Engineering, Qingliu Senior Vocational High School, Sanming 365300, China; 4. School of Resources and Chemical Engineering, Sanming University, Sanming 365004, China)

Abstract: Persulfate is an economical, easy to operate, and environmentally friendly strong oxidant, which is widely used in organic synthesis, electronics industry, soil remediation, textile printing and dyeing, papermaking, mineral mining, medical disinfection, and other fields. Upon exposure to heat, light, or transition metals, persulfate can be decomposed into sulfate radical anions ($\text{SO}_4^{\cdot-}$). These radical anions exhibited robust single electron oxidation capabilities, which can oxidize a variety of neutral molecules or anions to form the corresponding free radical active intermediates. This facilitates a multitude of chemical transformations, allowing for the construction of structurally diverse molecules. This review primarily discussed the application of persulfate in the synthesis of pesticides and pharmaceutical intermediates, including chlorantraniliprole insecticides, antipsychotic drug epipiprazole, antitumor drug tipifarnib, sildenafil, monocyclic β -lactam antibiotics, alkaloid Botryllazine A and terpene (+)-Chromazonanol, etc. It is expected to further develop more applications of persulfate in organic synthesis and pharmaceutical fields.

Key words: persulfate; oxidant; free radical; pesticide intermediate; pharmaceutical intermediate; organic synthesis

过硫酸盐可视为一种由过氧化氢(H_2O_2)中氢原子被磺酸基($-\text{SO}_3\text{X}$)取代的产物, 包括一硫酸盐(oxone)和二硫酸盐(persulfate), 是一种常见的氧化剂, 例如过一硫酸氢钾(KHS_2O_8)、过硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ 、过硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)、过硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)、四正丁基过硫酸铵 $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和胆碱过硫酸盐(ChPS, 图 1)。目前有较好市场需求且形成规模化生产的主要是前 4 种。

过硫酸盐是一种高效的氧化剂, 在合成醛、

酮、羧酸、醌以及其他多种化合物方面具有广泛的应用。此外, 有关过硫酸盐参与的自由基串联反应、Minisci 反应以及其他相关的反应已有总结, 可参考相关文献^[1-4]。本文主要总结过二硫酸盐

收稿日期: 2024-10-29; 修回日期: 2024-11-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(22201300); 中国人民大学“123”金课建设项目及教学改革项目(JYXM202337)。

作者简介: 吕雷阳(1989-), 男, 山东烟台人, 博士, 副教授, 主要研究方向为自由基化学、有机氟化学及农药医药中间体合成, E-mail: lvleiyang2020@ruc.edu.cn。

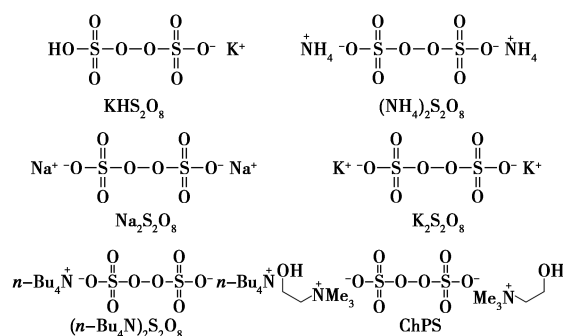


图 1 常见的过硫酸盐

Fig.1 Common persulfates

在农药和医药关键中间体合成中的应用,期望未来能够进一步开发过硫酸盐在有机合成和制药领域的更多应用。

1 过硫酸盐的制备方法及其性质

过硫酸盐的制备方法如图 2 所示。 KHS_2O_8 生产的主要方法是将硫酸与双氧水混合氧化后,再加入 K_2CO_3 或 KOH 。过二硫酸盐的制备首先通过直接电解硫酸和硫酸铵混合液得到过 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$,随后以 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 为原料,添加 NaOH 或 KOH ,合成过 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 。此外, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 可以与四正丁基硫酸氢铵发生复分解反应,从而制备四正丁基过硫酸铵。 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 与氯化胆碱发生复分解反应,可以合成胆碱过硫酸盐。福建省展化化工有限公司是目前全球最大的过硫酸盐生产厂家。

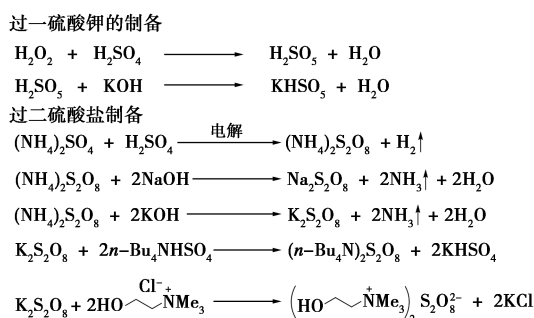


图 2 过硫酸盐的常见制备方法

Fig.2 Common preparation methods of persulfates

过硫酸盐具有低毒性、价格低廉且易于操作等优点,因此引起了化学家们的广泛关注。过硫酸根($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)相对稳定,当通过光照、加热或过渡金属催化等方式活化后(图 3),过氧键(O—O)很容易断裂,分解为高活性的硫酸根自由基负离子($\text{SO}_4^{\cdot-}$)。 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的标准氧化电位 $E_0 = 2.5 \sim 3.1 \text{ V}$,是一种很强的单电子氧化剂,且具有较长的寿

命^[5]。早期过硫酸盐主要作为工业漂白剂使用,后来被广泛用作自由基引发剂,用于工业中合成树脂和橡胶。此外,过硫酸盐还被应用于电路蚀刻、石油开采、采矿工程、纺织印染、医用消毒造纸以及环保领域,包括有机污染物降解、土壤修复及废气处理等^[6-8]。

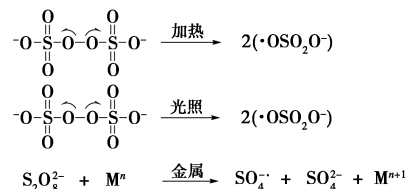
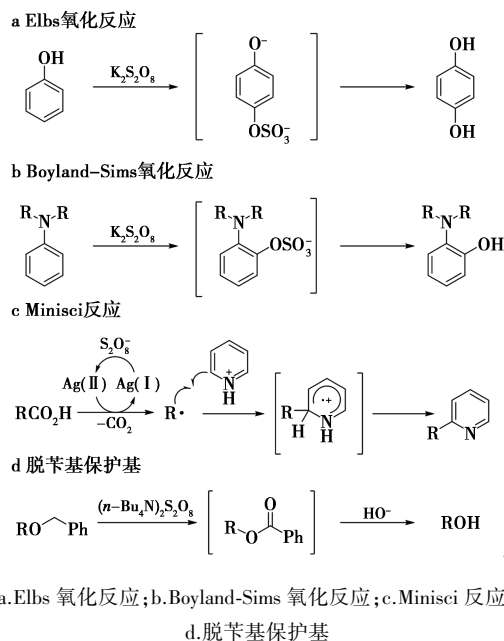


图 3 过硫酸盐的活化模式

Fig.3 Activation mode of persulfates

早在 1893 年,Elbs 便实现了碱性条件下 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 氧化苯酚,在苯酚对位引入酚羟基的反应,该反应被称为 Elbs 氧化反应(图 4a)^[9]。此反应的位点在酚羟基对位,如果对位有取代基,在邻位发生氧化的产率很低,间位不发生反应。反应机理是酚盐负离子在酚羟基对位对过二硫酸根离子中的过氧原子进行亲核进攻,硫酸根离子离去,产生对二酚的硫酸酯,经水解得二酚。Boyland-Sims 氧化反应与该反应机理类似,底物由苯胺变为苯酚,邻羟基苯胺为主产物(图 4b)^[10]。20 世纪 70 年代,Kochi 等^[11,12]对 $\text{Ag}/$ 过硫酸盐体系催化烷基羧酸产生烷基自由基的机理进行了深入研究。后来,文献^[13-16]利用该体系



a. Elbs 氧化反应; b. Boyland-Sims 氧化反应; c. Minisci 反应; d. 脱苄基保护基

图 4 过硫酸盐参与的一些代表性反应

Fig.4 Some representative reactions involving persulfates

实现了各类杂环化合物的烷基化反应,即 Minisci 反应(图 4c)。此外,过硫酸盐也可用于脱除苄基保护基(图 4d)^[17]。由于 $K_2S_2O_8$ 在有机溶剂中的溶解度高于 $(NH_4)_2S_2O_8$ 和 $Na_2S_2O_8$,因此在有机合成中, $K_2S_2O_8$ 的应用更为广泛。

2 过二硫酸盐在农药和医药中间体合成中的应用实例

2.1 氯虫苯甲酰胺类杀虫剂的合成

氯虫苯甲酰胺(Chlorantraniliprole),化学名为 3-溴-N-[4-氯-2-甲基-6-[(甲氨基甲酰基)苯]-1-(3-氯吡啶-2-基)-1H-吡唑-5-甲酰胺,CAS 登记号为 500008-45-7,中国商品名为“康宽”。该化合物是美国杜邦公司于 2000 年推出的一种新型邻胺基苯甲酰胺类杀虫剂,专利申请时间是 2002 年 8 月^[18]。2017 年 3 月,富美实(FMC)公司收购了杜邦的氯虫苯甲酰胺项目。

氯虫苯甲酰胺属于鱼尼丁受体作用剂,能够有效防治鳞翅目和双翅目害虫,并且对鞘翅目、同翅目等多种害虫也具备良好的防治效果,其主要应用于水稻、玉米、棉花、大豆、蔬菜、果树和其他特种作物的害虫防治。氯虫苯甲酰胺对非靶标生物毒性较小,且与现有杀虫剂无交互抗性等优点。如今,该产品已在全球 100 多个国家销售,2023 年销售额突破 20 亿美元,已成为全球市场销售额第一的杀虫剂品种。

K 酸(3-溴-1-(3-氯吡啶-2-吡啶基)-1H-吡唑-5-甲酸)是合成氯虫苯甲酰胺的重要中间体,其与 K 胺(2-氨基-5-氯-N,3-二甲基苯甲酰胺)发生酰胺化反应,可以高效合成氯虫苯甲酰胺。在 K 酸的合成过程中, $K_2S_2O_8$ 在氧化芳构化反应中构建吡唑环时发挥着关键作用。以 3-氯-2-甲基吡啶(3)为起始原料,经过与马来酸二乙酯(1)或者与 2-溴-4-氯-4-氧代丁酸甲酯(2)的环化反应,生成中间体化合物 4。随后,通过三溴氧磷的溴代、 $K_2S_2O_8$ 的氧化及碱性水解等步骤,得到 K 酸(图 5)。

此外,K 酸及其衍生物在其他双酰胺类杀虫剂^[19,20]的合成中也得到了广泛应用,例如溴氟虫酰胺^[21](倍内威,杜邦公司于 2004 年 1 月申请专利)、四氯虫酰胺^[22](沈阳化工研究院于 2008 年 7 月申请专利)、环丙虫酰胺^[23](石原公司于 2005 年 2 月申请专利)、硫虫酰胺^[24](青岛科技大学和浙江宇龙药业合作于 2013 年 1 月申请专利)以及

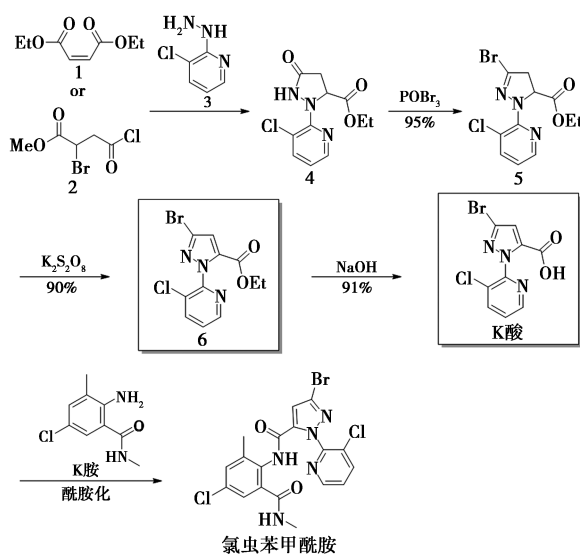


图 5 $K_2S_2O_8$ 在氯虫苯甲酰胺杀虫剂中间体 K 酸合成中的应用

Fig.5 Application of $K_2S_2O_8$ in the synthesis of chlorantraniliprole insecticide intermediate K acid

氟氯虫双酰胺^[25](海利尔药业于 2016 年 1 月申请专利)等(图 6)。

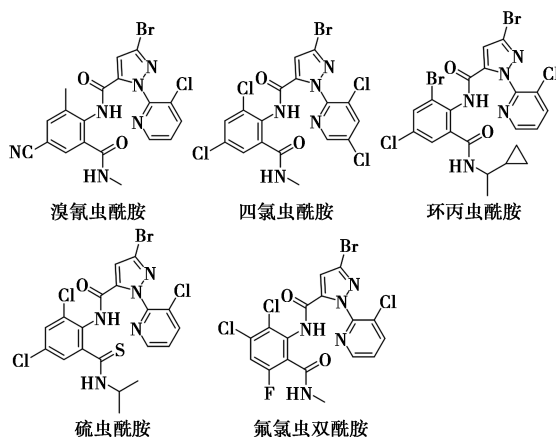


图 6 以 K 酸为关键中间体的双酰胺类杀虫剂

Fig.6 Diamide pesticides using K-acid as a key intermediate

2.2 抗精神病药物依匹哌唑的合成

依匹哌唑(Brexpiprazole),化学名为 7-[4-[4-(苯并[b]噻吩)-4-基-哌嗪-1-基]丁氧基]-1H-喹啉-2-酮,结构式如图 7 所示,CAS 登记号为 913611-97-9。2015 年 7 月 10 日,美国食品药品监督管理局(FDA)批准了由丹麦灵北制药与日本大冢株式会社联合研发的依匹哌唑上市^[26]。

依匹哌唑是一种多巴胺活动调节剂,专门用于精神分裂症和重度抑郁症的辅助治疗。在三期临床试验,依匹哌唑表现出了良好的治疗效果和耐受性,其作用机制可能通过调节 5-羟色胺 1A

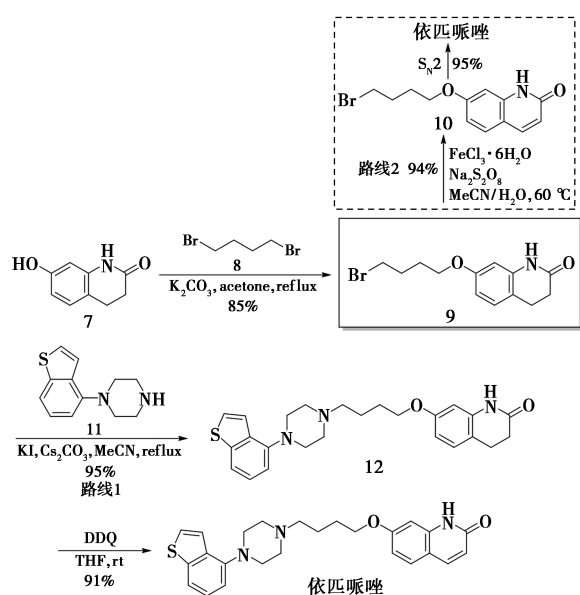


图 7 $K_2S_2O_8$ 应用于抗精神病药物依匹哌唑的合成

Fig.7 Application of $K_2S_2O_8$ in the synthesis of antipsychotic drug brexpiprazole

受体活性、多巴胺 D2 受体活性以及 5-羟色胺 2A 受体的拮抗作用来实现。目前,依匹哌唑被认为是继抗精神病畅销药阿立哌唑之后,最具市场前景的药物之一,并已开发出多种不同的合成路线。

胡清文等^[27]、罗绪等^[28]相继报道了以 7-羟基-3,4-二氢-2-1H-喹啉酮(7)为起始原料,与 1,4-二溴丁烷反应生成化合物 9,随后与化合物 11 发生 S_N2 取代反应,得到化合物 12,最后经 2,3-二氯-5,6-二氰对苯醌(DDQ)氧化脱氢得到依匹哌唑。然而,由于 DDQ 的成本相对较高,遇水后会

释放出剧毒氢氰酸,而且后处理较为困难,因而限制了其应用(图 7,路线 1)。为了解决这一问题,孙长亮等^[29]提出了一种改进的合成方法。他们采用 $Na_2S_2O_8$ 作为氧化剂代替 DDQ,可以高效地将中间体化合物 9 氧化为化合物 10,最后再发生 S_N2 取代反应合成依匹哌唑。该方法更简单、高效,成本更低,且更符合安全、环保和绿色工业化生产的要求(图 7,路线 2)。

2.3 抗肿瘤药物替吡法尼的合成

替吡法尼(Tipifarnib),商品名为 Zarnestra,系统命名为 6-[氨基(4-氯苯基)(1-甲基-1H-咪唑-5-基)甲基]-4-(3-氯苯基)-1-甲基-2-(1H)-喹啉酮,CAS 为 192185-72-1。替吡法尼是一种有效且特异性的口服法尼基蛋白转移酶(FTase)抑制剂,对肿瘤疾病、乳腺癌及白血病等疾病显示出了显著的抗增值效果。

2015 年,新加坡南洋理工大学的 Liu 等^[30]报道了一种替吡法尼的合成新方法(图 8)。在此方法中,4-氨基-4'-氯二苯甲烷(13)与丙烯酸酯衍生物(14)在钯催化条件下进行 C—H 键的活化及分子内环化反应,生成喹啉酮衍生物(15),反应中使用 $Na_2S_2O_8$ 作为氧化剂。随后,化合物 15 在碘催化条件下被过氧叔丁醇氧化为化合物 16。在强碱性条件下,N-甲基咪唑与化合物 16 的羰基发生加成反应,生成的醇羟基通过烷基氯中间体被氨基取代,从而得到替吡法尼消旋体。通过手性柱进行分离,可以得到具有手性的替吡法尼产物^[31,32]。

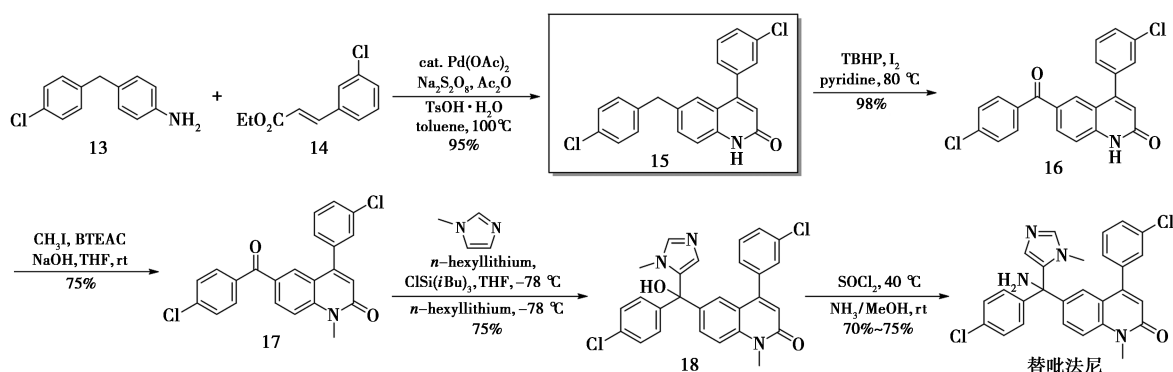


图 8 $Na_2S_2O_8$ 应用于钯催化 C—H 键活化及分子内环化合成替吡法尼中间体喹啉酮

Fig.8 Application of $Na_2S_2O_8$ in Pd-catalyzed C—H bond activation and intramolecular cyclization to synthesize the tipifarnib intermediate quinolinone

2.4 治疗男性勃起功能障碍药物西地那非的合成

西地那非(Sildenafil),化学名为 5-[2-乙氧

基-5-(4-甲基哌嗪-1-磺酰基)苯基]-1-甲基-3-正丙基-1,6-二氢-7H-吡唑并[4,3-d]嘧啶-7-酮,CAS 登记号为 371959-09-0。该药物于 1998 年 3 月在

美国上市,商品名为伟哥 (Viagra),在我国作为处方药名,被称为万艾可。西地那非是一种选择性磷酸二酯酶 V (PDE5) 抑制剂,是美国辉瑞公司在研发治疗心血管疾病的药物过程中意外发现的,后来被开发为第一种治疗男性勃起功能障碍 (ED) 的口服药物。

目前已经发展出多种合成路线,其中 4-氨基-1-甲基-3-正丙基吡唑-5-甲酰胺 (19) 是众多合成路线中的关键中间体。首先,2-乙氧基苯甲酸 (20) 在羰基二咪唑 (CDI)、三氯氧磷、氯化亚砷或者氯甲酸乙酯的作用下,羧基被活化。随后与化

合物 19 缩合,在叔丁醇钾或氢氧化钠的作用下进行环化,经由两步反应合成喹唑啉-4-酮 (23),产率为 71%。接下来,化合物 23 经过氯磺酸磺化和与 N-甲基哌嗪缩合,最终合成西地那非 (图 9, 路线 1) [33]。

2016 年, Laha 等 [34] 报道了一种改进的方法,使用 $K_2S_2O_8$ 作为氧化剂,通过一步法实现了 2-乙氧基苯基氧代乙酸钾化合物 22 与化合物 19 的反应,合成了中间体 23,反应产率高达 81%。这一方法将原来的两步反应简化为一步,且产率提高了 10% (图 9, 路线 2)。

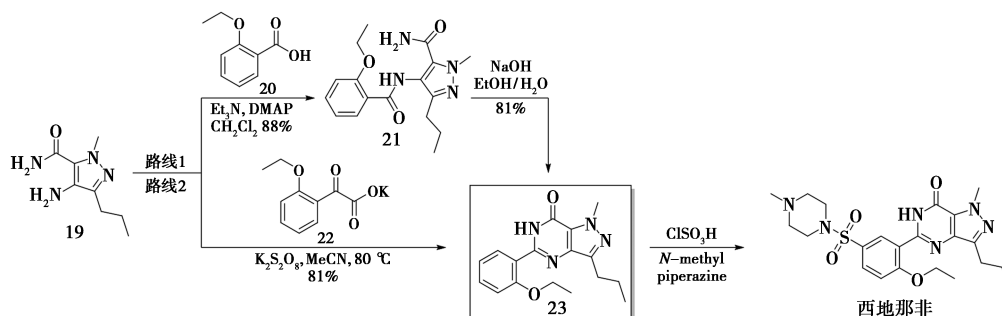


图 9 $K_2S_2O_8$ 应用于西地那非中间体喹唑啉酮的合成

Fig.9 Application of $K_2S_2O_8$ in the synthesis of sildenafil intermediate quinazolinone

2.5 单环 β -内酰胺类抗生素的合成

β -内酰胺抗生素是指化学结构中具有 β -内酰胺环的一类抗生素,包括青霉素及其衍生物、头孢菌素、单酰胺环类、碳青霉烯和青霉烯类酶抑制剂等,是目前使用最广泛的一类抗生素。其中,单环

β -内酰胺类抗生素具有杀菌活性强、毒性低、适应症广及临床疗效好等优点。

2019 年, Lall 等 [35] 报道了一种单环 β -内酰胺 Monobactam 的合成方法 (图 10)。首先,化合物 24 经 1,1'-羰基二咪唑 (CDI) 活化后,与 2,4-二甲

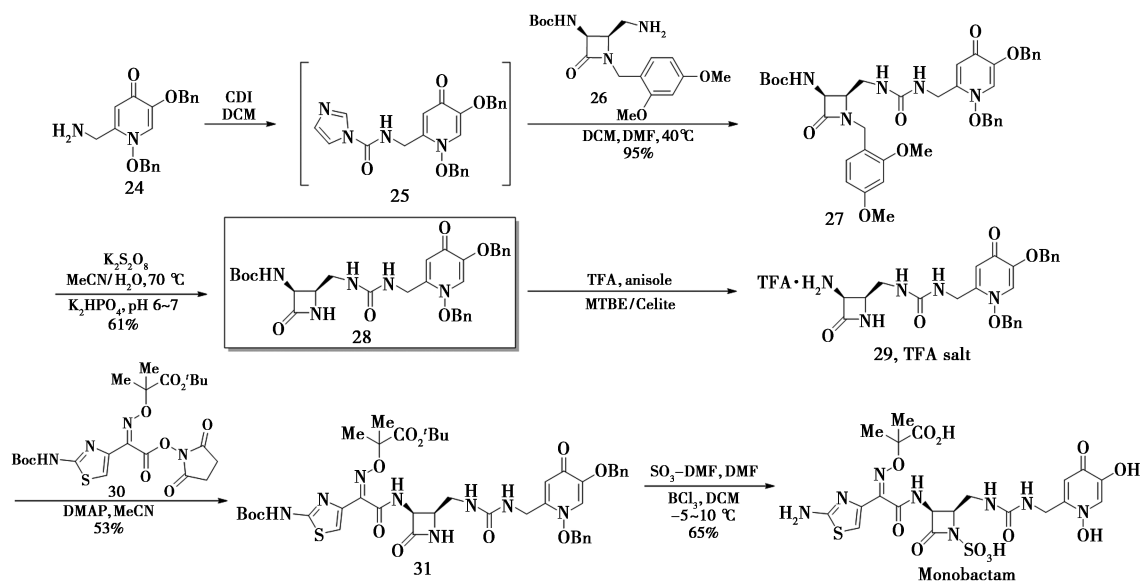


图 10 $K_2S_2O_8$ 应用于单环 β -内酰胺抗生素中间体保护基的脱除

Fig.10 Application of $K_2S_2O_8$ in the removal of protective groups from monocyclic β -lactam antibiotic intermediates

氧基苄基保护的內酰胺(26)反应,形成脲类中间体化合物 27。随后,作者尝试了多种条件以脱除 2,4-二甲氧基苄基保护基,但均未获得理想结果。在 pH 6~7 的条件下,使用 $K_2S_2O_8$ 作为氧化剂能够有效地实现保护基的脱除,顺利得到中间体化合物 28,并且该反应可以成功扩大至 4 kg 的规模,产率达到 61%。随后,在酸性条件下脱除叔丁氧基羰基(Boc)保护基,酰胺化、磺酸化以及脱除其他保护基,最终得到了抗生素 Monobactam。

2020 年,诺华公司苏州研发中心 Fei 等^[36]报

道了一种单环 β -內酰胺抗生素 LYS228 的合成方法(图 11)。作者通过一系列反应合成了內酰胺(32),然而,在使用酸性水解、催化氢解或其他方法脱除 2,4-二甲氧基苄基保护基的时候,结果都不理想。作者使用 $K_2S_2O_8$ 作为氧化剂可以有效地去除该保护基,生成中间体化合物 33。随后, Pd/C 催化氢解以除苄氧基羰基保护基(Cbz),得到中间体化合物 34。其随后与羧酸(35)发生脱水缩合反应,生成中间体化合物 36。接下来对中间体化合物 36 进行磺酸化反应及去除保护基,最终合成了抗生素 LYS228。

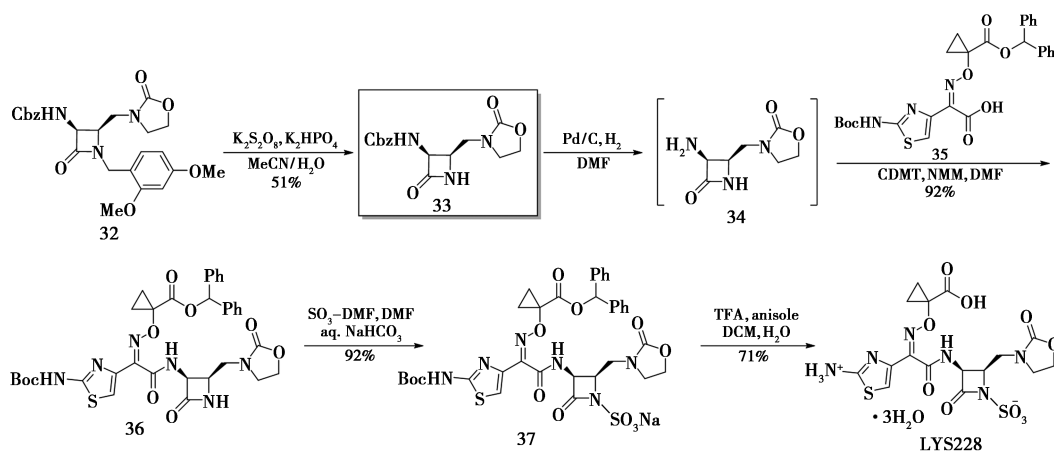


图 11 $K_2S_2O_8$ 应用于抗生素 LYS228 中间体保护基的脱除

Fig.11 Application of $K_2S_2O_8$ in the removal of protective groups from antibiotic LYS228 intermediates

2.6 生物碱 Botryllazine A 的合成

Botryllazine A 是一种吡嗪类生物碱,于 1999 年从自海洋红色菊海鞘中分离,具有显著的抗癌效果。2013 年, Vishwakarma 等^[37]报道了一种合成 Botryllazine A 的方法(图 12)。该方法以 2,3-二甲基吡嗪(38)作为起始原料,使用 $K_2S_2O_8$ 作为氧化剂,乙酰丙酮铁作为催化剂,与对甲氧基苯

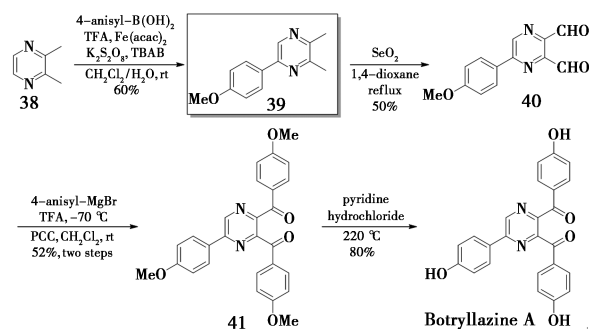


图 12 $K_2S_2O_8$ 应用于生物碱 Botryllazine A

中间体取代吡嗪的合成

Fig.12 Application of $K_2S_2O_8$ in the synthesis of alkaloid Botryllazine A intermediate substituted pyrazine

硼酸发生偶联反应,从而得到关键中间体化合物 39。随后,该中间体经过 SeO_2 氧化、格式试剂加成、PCC 氧化以及脱保护等步骤,最终合成了生物碱 Botryllazine A。

2.7 天然混源赭(+) -Chromazonarol 的合成

Chromazonarol 含有特征性的 6-6-6-6 四环骨架,展现出显著的抗肿瘤、抗真菌与杀藻等生物活性。由于其在天然海绵中含量低且分离难度大,因而引起了众多有机合成化学家和药物化学家的关注^[38]。

2012 年,美国 Scripps 研究所的 Baran 等^[39]成功实现了天然混源赭(+) -Chromazonarol 的全合成(图 13)。作者以香紫苏内酯(+) -sclareolide (42)为起始原料,通过 4 步转化合成了海绵代谢产物(+) -drim-9(11) -en-8 α -ol (45)。随后,经过硼氢化反应,得到了两种硼基香紫苏内酯非对映体 46 和 47。利用 $AgNO_3$ 作为催化剂, $K_2S_2O_8$ 作为氧化剂,化合物 47 与对苯醌发生自由基环化反应,最终合成了(+) -Chromazonarol。

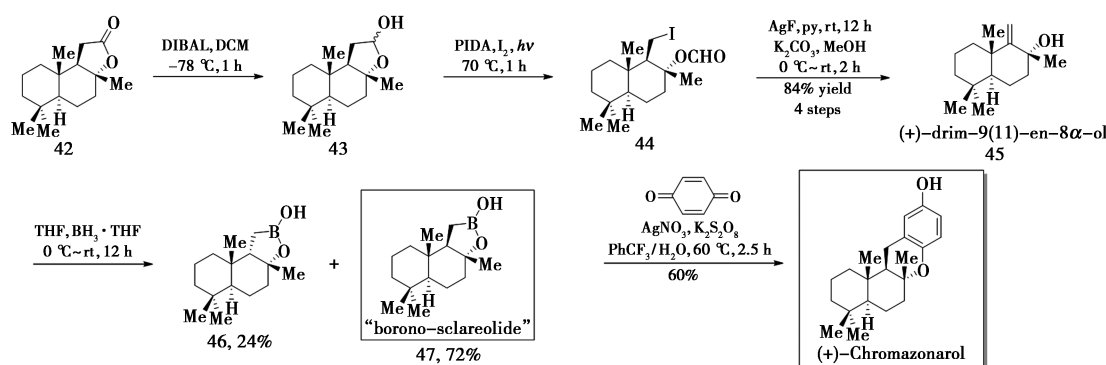


图 13 $K_2S_2O_8$ 应用于硼基香紫苏内酯与苯醌的自由基环化反应

Fig.13 Application of $K_2S_2O_8$ in the radical cyclization reaction of boron-based sclareolide with benzoquinone

3 结论与展望

本文通过几个实例探讨了过二硫酸盐作为氧化剂在农药和医药关键中间体合成中的应用。与过氧化氢相比,过硫酸盐具有更高的稳定性和安全性,可以预期未来会进一步开发出过硫酸盐在有机合成和制药领域的更多应用。由于硫酸根自由基的强氧化性,近些年来过硫酸盐为氧化剂的高级氧化技术已广泛应用于水体中有机污染物的降解,包括对抗氧化能力极强的多氯联苯和全氟辛酸等多种有机污染物的处理。通过控制反应条件,利用过硫酸盐进行氧化,不仅可以制备高附加值精细化学品,还能够有效降解水体中的有机污染物,这些都具有重要的实际应用价值。

参考文献:

- [1] Mandal S, Bera T, Dubey G, Saha J, Laha J K. *ACS Catal.*, 2018, **8**(6): 5 085-5 144.
- [2] Kumar S, Padala K. *Chem. Commun.*, 2020, **56**: 15 101-15 117.
- [3] Zhao J F, Duan X H, Guo L N. *Chin. J. Org. Chem.*, 2017, **37**(10): 2 498-2 511.
赵景峰, 段新华, 郭丽娜. 有机化学, 2017, **37**(10): 2 498-2 511.
- [4] Yin X T, Li W J, Zhao B L, Cheng K. *Chin. J. Org. Chem.*, 2018, **38**(11): 2 879-2 887.
殷晓婷, 李文灵, 赵保丽, 程凯. 有机化学, 2018, **38**(11): 2 879-2 887.
- [5] House D A. *Chem. Rev.*, 1962, **62**(3): 185-203.
- [6] Lee J, Gunten U, Kim J H. *Environ. Sci. Technol.*, 2020, **54**(6): 3 064-3 081.
- [7] Huang Z H, Ji Z Y, Chen X, Guo X F, Wang S Z, Yuan J S. *J. Chem. Ind. Eng. Prog.*, 2019, **38**(5): 2 461-2 470.
黄智辉, 纪志永, 陈希, 郭小甫, 王士钊, 袁俊生. 化工

进展, 2019, **38**(5): 2 461-2 470.

- [8] Zhang J Y, Wang C, Wang Y J. *CIESC J.*, 2024, **75**(9): 3 163-3 175.
张佳颖, 王聪, 王雅君. 化工学报, 2024, **75**(9): 3 163-3 175.
- [9] Sethna S M. *Chem. Rev.*, 1951, **49**(1): 91-101.
- [10] Behrman E J. *Beilstein J. Org. Chem.*, 2006, **2**: 22.
- [11] Anderson J M, Kochi J K. *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, **92**(6): 1 651-1 659.
- [12] Anderson J M, Kochi J K. *J. Org. Chem.*, 1970, **35**(4): 986-989.
- [13] Minisci F, Bernardi R, Bertini F, Galli R, Perchinnunmo M. *Tetrahedron*, 1971, **27**(15): 3 575-3 579.
- [14] Seiple I B, Su S, Rodriguez R A, Gianatassio R, Fujiwara Y, Sobel A L, Baran P S. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**(38): 13 194-13 196.
- [15] Duncton M A J. *MedChemComm*, 2011, **2**: 1 135-1 161.
- [16] Proctor R S J, Phipps R J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, **58**(39): 13 666-13 699.
- [17] Ahn D K, Kang Y W, Woo S K. *J. Org. Chem.*, 2019, **84**(6): 3 612-3 623.
- [18] WO2003015519. Lahm G P, Selby T P, Stevenson T M. 2002-08-13.
- [19] Chen S, Shao Y Y, Fu X H, Chen Q W, Du X H, Tan C X. *Chin. J. Org. Chem.*, 2022, **42**(11): 3 870-3 879.
陈澍, 邵莹莹, 付欣豪, 陈庆梧, 杜晓华, 谭成侠. 有机化学, 2022, **42**(11): 3 870-3 879.
- [20] Zhang Z C, Sun Y, Hua S, Xu B L, Zhang M, Zhao Q, Zheng D D, Wang Y, Ju J F, Shi Y J, Dai H. *Chin. J. Org. Chem.*, 2023, **43**(4): 1 435-1 443.
张紫婵, 孙洋, 华晟, 徐宝琳, 张敏, 赵勤, 郑丹丹, 王杨, 鞠剑峰, 石玉军, 戴红. 有机化学, 2023, **43**(4): 1 435-1 443.
- [21] WO2004067528A1. Hughes K A, Lahm G P, Selby T P,

- Stevenson T M.2004-01-21.
- [22] CN101333213B.Li B, Yang H B, Wang J F, Yu H B, Zhang H, Li Z N.2008-07-07.
CN101333213B.李斌,杨辉斌,王军锋,于海波,张弘,李志念.2008-07-07.
- [23] EP1717237B1. Koyanagi T, Morita M, Nakamoto K, Hisamatsu A.2005-02-16.
- [24] CN103109816B.Xu L Z, Tian S, Guan L T, Wang M H, Yuan B.2013-01-25.
CN103109816B.许良忠,田帅,关立婷,王明慧,袁冰.2013-01-25.
- [25] CN106977494A.Zhang L J, Ge J C, Ge Y L, Liu Y, Wang X Y, Bai F Q, Si G D, Liu X C.2016-01-16.
CN106977494A.张来俊,葛家成,葛尧伦,刘羽,王心怡,白复芹,司国栋,刘晓晨.2016-01-16.
- [26] USRE48059E1.Yamashita H, Ito N, Miyamura S, Oshima K, Matsubara J, Kuroda H, Takahashi H, Shimizu S, Tanaka T, Oshiro Y, Taira S.2015-07-10.
- [27] CN104447723A.Hu Q W, Li Y X, Cao Y.2014-11-28.
CN104447723A.胡清文,李乐祥,曹燕.2014-11-28.
- [28] CN104829602A.Luo X, Fu T Y, Zhang H J, Zhang Y C, Zuo X Y, Lei H S.2015-04-15.
CN104829602A.罗绪,付廷印,张华娇,张耀春,左小勇,雷皇书.2015-04-15.
- [29] CN110467569A.Sun C L, Hu T W, Chen W M, He Y, Jiang X R.2018-05-10.
CN110467569A.孙长亮,胡天文,陈伟铭,何洋,蒋翔锐.2018-05-10.
- [30] Wu J, Xiang S, Zeng J, Leow M, Liu X. *Org. Lett.*, 2015, **17**(2): 222-225.
- [31] Angibaud P R, Venet M G, Filliers W, Broeckx R, Ligny Y A, Muller P, Poncelet V S, End D W. *Eur. J. Org. Chem.*, 2004, 479-486.
- [32] Kraus J M, Verlinde C L M J, Karimi M, Lepesheva G I, Gelb M H, Buckner F S. *J. Med. Chem.*, 2009, **52**(6): 1 639-1 647.
- [33] EP0463756A1.Bell A S, Brown D, Terrett N K.1990-06-20.
- [34] Laha J K, Patel K V, Tummalapalli K S S, Dayal N. *Chem. Commun.*, 2016, **52**: 10 245-10 248.
- [35] Tao Y, Lall M S, Boyles D C, Lilley S C, Pattavina S D, Rafka R J, Sitter B J, Stewart A M III, Szeliga J, Weisenburger G A. *Org. Process Res. Dev.*, 2019, **23**(11): 2 499-2 509.
- [36] Fei Z, Wu Q, Gong W, Fu P, Li C, Wang X, Han Y, Li B, Li L, Wu B, Zhao Y, Li J, Zhu W, Qiu W, Guo J, Zhou J, Li Y, Villa M, Cheung C M. *Org. Process Res. Dev.*, 2020, **24**(3): 363-370.
- [37] Singh P P, Aithagani S K, Yadav M, Singh V P, Vishwakarma R A. *J. Org. Chem.*, 2013, **78**(6): 2 639-2 648.
- [38] Wang X, Hu N, Kong W, Song B, Li S. *Eur. J. Med. Chem.*, 2022, **227**: 113 912.
- [39] Dixon D D, Lockner J W, Zhou Q, Baran P S. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**(20): 8 432-8 435.