

- [18] Adebayo, A. T. O. M., Bowman, W. R., Salt, W. G., *Tetrahedron Lett.*, 1986, 27, 1943.
 [19] Scamehorn, R. G., Hardaere, J. M., Lukamich, J. M., Sharpe, L. R., *J. Org. Chem.*, 1984, 49, 4881.
 [20] Bowman, W. R., Heaney, H. Smith, P. H. G., *Tetrahedron Lett.*, 1984, 25, 5821.
 [21] Galli, C., Bunnett, J. F., *J. Org. Chem.*, 1984, 49, 3041.
 [22] Chen, Q. Y. Yang Z. Y., Zhao. C. X., Qiu Z. M., *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, 1988, 563.
 [23] Chen, Q. Y. Yang, Z. Y. *J. Fluorine Chem.*, 1988, 39, 217.
 [24] Chen, Q. Y. Qiu, Z. M. *J. Fluorine Chem.*, 1988, 289.
 [25] Beugelmans, R., Chastanet, J., Roussi, G., *Tetrahedron*, 1984, 40, 311.
 [26] Beugelmans, R., Roussi, G., *Tetrahedron*, 1981, 37, 393.
 [27] Bard, R. R. Bunnett, J. F., *J. Org. Chem.*, 1980, 45, 1546.
 [28] Beugelmans, R., Chastanet, J., Ginsburg, H., Quintero-Cortes, L., Roussi, G., *J. Org. Chem.*, 1985, 50, 4933.
 [29] 吴碧琪、曾繁文、葛明娟、程新中、吴国生, 中国科学 B 辑, 1990(12), 1246.
 [30] Beugelmans, R., Bois-Choussy, M., Tang, Q., *J. Org. Chem.*, 1987, 52, 3880.

* * * * *

有机化学 YOUJI HUAXUE 1991, 11, 126~132 综述与进展

全氟烷基亚磺酸盐化学

胡里清、黄维垣* (中国科学院上海有机化学研究所, 上海, 200032)

摘要: 本文综述了全氟烷基亚磺酸盐化学的现状与进展, 包括全氟烷基亚磺酸盐的制备、性质、反应与应用。

叙词: 全氟烷基亚磺酸盐, 制备, 反应性

The Chemistry of Perfluoroalkanesulfinates

HU Li-Qing, Huang Wei-Yuan*

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica, 200032 Shanghai)

Abstract: This paper reviews the recent advances on chemistry of perfluoroalkanesulfinates, including their preparations, properties, reactions and applications

Descriptor: perfluoroalkanesulfinates preparation, reaction character

脂肪族碳氢亚磺酸盐的化学是有机硫化学的重要组成部分, 对这类化合物已进行了大量的研究和不少的综述^[1~4], 但关于全氟烷基亚磺酸盐的报道甚少。近年来, 我们对全氟烷基亚磺酸盐作了较为系统的研究, 现作一简略的综述。

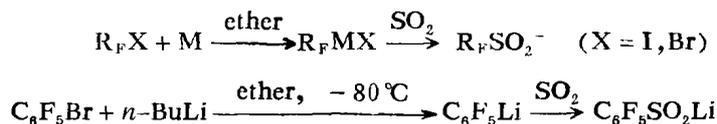
全氟烷基亚磺酸盐的制备、性质

全氟烷基亚磺酸盐一般是将全氟烷基磺酸的衍生物, 例如, 全氟烷基磺酰氟、磺酰氟进行还原制得。还原剂可以是水合肼^[5~7], 亚硫酸盐^[8~10], 碘化钾^[11], 金属锌粉^[12]或硼氢化钠^[13]等。

1989年1月3日收稿, 1989年3月21日修回。



后用全氟烷基卤代烷和各种金属或金属有机化合物与二氧化硫反应,也可以制备相应的全氟烷基亚硫酸盐:

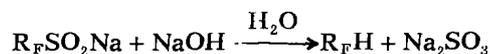


采用的金属有镁^[14,15]、锌、锌铜偶^[16,17](并可用超声波活化^[18,19])、铁族元素^[20]、丁基锂^[21]等。采用上述方法制备全氟烷基亚硫酸盐操作较不方便,并常伴有其他反应副产物。

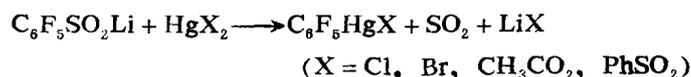
八十年代初,亚磺化脱卤反应的发现^[22,23],为合成全氟或多氟烷基亚硫酸盐提供了最有效的方法,即用连二亚硫酸钠(保险粉)可以高产率地将易得的全氟或多氟烷基卤代烷如 R_FX ($X = I, Br$) 和 $RCCl_3$ ($R = F, Cl, R_F$) 等直接转化为相应的亚硫酸盐 R_FSO_2Na 和 $RCCl_2SO_2Na$ ^[24~28]。亚磺化脱卤反应是通过 $SO_2^{\cdot -}$ 与 R_FI 的单电子转移机理进行^[27]。

亚磺化脱碘反应还可以通过 K_2SO_3 /二氧六环过氧化物、 $NaHSO_3/Ce^{4+}$ 等亚磺化体系来实现^[23,28]。它们都是通过产生 $SO_3^{\cdot -}$ 中间体^[29]与 R_FI 反应完成的^[25]。

碳氢脂肪族亚硫酸不稳定,容易发生歧化反应^[1],而全氟烷基亚硫酸较为稳定,可在浓硫酸中通过高真空减压蒸馏得到纯品^[5~7]。碳氢亚硫酸盐对碱稳定,而全氟烷基亚硫酸盐由于全氟烷基的负诱导效应,对碱特别敏感^[12,30]。



全氟烷基亚硫酸或盐虽对热较稳定,但在高温下会发生裂解反应^[31,32]。全氟苯基亚硫酸盐在某些金属盐作用下易自动脱去二氧化硫而分解^[33]。例如:

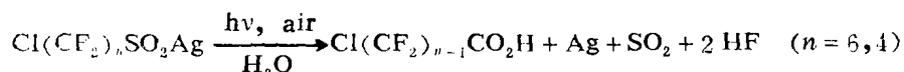


所有全氟烷基亚硫酸盐的红外光谱都具有 $1010 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 的特征吸收峰, CF_2SO_2M 基团的 δ_F 范围为 $127 \sim 133 \text{ ppm}$ ^[26]。

全氟烷基亚硫酸重金属盐的反应

全氟烷基亚硫酸钾盐、钠盐较稳定。Roesky 曾报道三氟甲基亚硫酸银盐对光敏感^[7],但未报道反应的结果。

我们用全氟烷基亚硫酸钾盐或钠盐的水溶液与硝酸银水溶液或硫酸铜水溶液反应,可制得相应的全氟烷基亚硫酸银盐或铜盐^[34]。在光照下,全氟烷基亚硫酸重金属盐,例如,银盐、铜盐易发生自氧化还原反应,生成相应的全氟羧酸,产率很高^[35]。



全氟烷基亚硫酸盐与卤素的反应

全氟烷基亚硫酸盐很容易被卤素氧化成相应的全氟烷基磺酰卤,而全氟烷基亚硫酸盐又能通过亚磺化脱卤反应直接从全氟烷基卤代烷转化得到^[22~23],故在合成上有较大的实用价值。

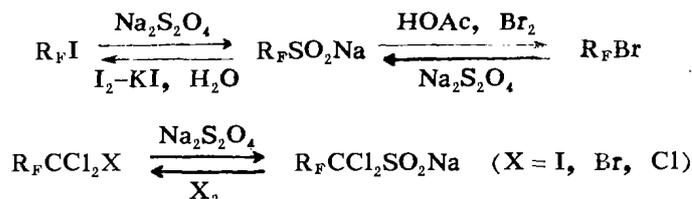
全氟烷基亚硫酸盐的水液与氯气在室温下反应,可生成高产率的全氟烷基磺酰氯^[25,36]。

通过全氟烷基亚硫酸盐与溴的四氯化碳溶液反应制备全氟烷基磺酰溴已有报道。我们所用的

全氟烷基亚磺酸盐与溴水直接反应, 可以更方便地制得较高产率的全氟烷基磺酰溴^[30]。这个反应如在乙腈或醋酸体系中进行, 只生成全氟烷基溴代烷^[38]。

全氟烷基亚磺酸盐的水溶液与 I₂-KI 溶液在 80℃ 下反应, 只生成全氟烷基碘代烷^[34]。我们用全氟烷基亚磺酸银盐在 -30℃ 下与碘的二氯甲烷溶液反应, 可制得在低温下稳定的全氟烷基磺酰碘^[34]。

通过以上反应, 还可实现以下的相互转化:



全氟烷基亚磺酸盐与硝酸及氮氧化物反应

全氟烷基亚磺酸钠盐的水溶液常温下与浓硝酸可以立即发生反应, 生成中等产率的 *N,N*-双全氟烷基羟胺, 并伴有全氟羧酸、酰胺及亚硝基全氟烷^[39]。



全氟烷基亚磺酸钠盐常温下与二氧化氮气体或就地制备的亚硝酸可以发生类似的反应, 但生成物的产率分布稍与上述不同, *N,N*-双全氟烷基羟胺的产率有所降低^[39]。全氟烷基亚磺酸银盐与硝酸在较高的温度(110℃)下发生同样的反应^[39]。

全氟烷基亚磺酸盐与硝酸及氮氧化物的反应为合成 *N,N*-双全氟烷基羟胺^[40,41]及亚硝基全氟烷^[42]提供了简便的方法。

全氟烷基亚磺酸盐与其他无机酸的反应

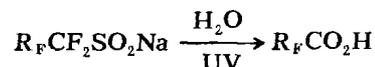
全氟烷基亚磺酸钠盐、钾盐与氢碘酸、氢溴酸反应生成主要产物全氟羧酸^[43], 用这种方法制备全氟羧酸已得到较多的应用^[8,44,45]。反应过程中除生成主产物全氟羧酸外还伴有全氟烷基卤代烷, 所经历的是氧化还原机理^[44]。

Moore 等用全氟烷基亚磺酸钠盐与 10% 稀硫酸、盐酸等反应, 在加热下可生成全氟羧酸、全氟烷基亚磺酸、全氟烷基磺酸的混合物, 并提出了生成上述产物的水解机理^[46]。

全氟烷基亚磺酸盐的光氧化反应

多氟烷基亚磺酸盐(如 ClCF₂CFCIOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂SO₂Na)的水溶液在亚铁离子存在下, 用空气氧化可得到较好产率的多氟羧酸(如 ClCF₂CFCIOCF₂CF(CF₃)OCF₂CO₂H)^[47]。

最近, 胡昌明等报道全氟烷基亚磺酸盐在温和的光化学氧化条件下可以高产率地转化相应的全氟羧酸^[48]:



通过这类反应, 可以将带有较强敏感性的官能团的多氟烷基亚磺酸盐顺利转化为相应的多氟烷基羧酸, 这对于含隐性酯基的全氟烷基乙烯基醚单体转化为相应的羧酸或羧酸酯提供了一条新的途径^[49]。例如,

CF₂=CFO(CF₂CFO)_m(CF₂)₃CFCl₂ (m = 0, 1) 经 AlCl₃ 处理、亚磺化脱氯反应、光氧化反应, 便



可得到 $\text{CF}=\text{CFO}(\text{CF}_2\text{CFO})_m(\text{CF}_2)_3\text{CO}_2\text{H}$ 或 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2\text{CFO})_m(\text{CF}_2)_3\text{CO}_2\text{Me}$ ^[49]。



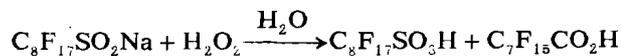
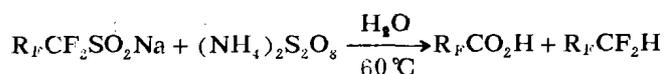
全氟烷基亚磺酸盐在光氧化条件下是经过单电子转移机理转化成全氟羧酸^[50]。

全氟烷基亚磺酸盐与其他氧化体系的反应

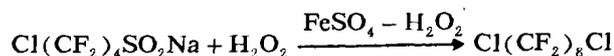
Feiring 曾用苯基亚磺酸盐作电子供给体引发全氟烷基碘代烷与烯烃加成^[51]。全氟烷基亚磺酸盐也是很好的电子供给体,可引发全氟烷基碘对烯烃的加成^[52]。

全氟烷基亚磺酸盐($\text{R}_F\text{CF}_2\text{SO}_2\text{M}$)在各种单电子氧化剂作用下,可发生以下几种转化反应:
1) 生成相应的全氟烷基磺酸($\text{R}_F\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$); 2) 生成全氟羧酸($\text{R}_F\text{CO}_2\text{H}$); 3) 生成偶联产物($\text{R}_F\text{CF}_2\text{CF}_2\text{R}_F$); 4) 生成攫氢产物($\text{R}_F\text{CF}_2\text{H}$)。

全氟烷基亚磺酸钠盐与四乙酸铅在醋酸、醋酐溶液中, 80℃反应, 主要生成全氟羧酸, 并伴有少量的攫氢产物^[53]; 与过硫酸铵在 60℃左右的水中反应, 生成产率较好的全氟羧酸及少量攫氢产物^[50]; 与过氧化氢水溶液反应生成 24% 的全氟羧酸及 68% 的全氟烷基磺酸^[50];

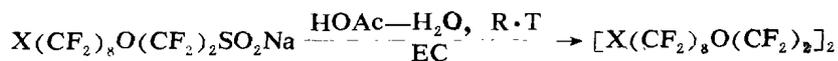
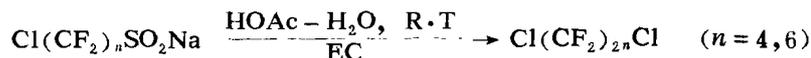


全氟烷基亚磺酸钠盐在亚铁离子存在下与双氧水反应, 生成高产率的偶联产物^[35]:



全氟烷基亚磺酸钠盐与 $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ 、 $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[35]及 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ^[50]发生同样的反应, 主要生成偶联产物。

全氟烷基亚磺酸钠盐在醋酸-水溶液中, 电化学氧化可得专一的偶联产物, 用这种类似 Kolbe 电解的反应可以合成多种含氟醚^[35]:



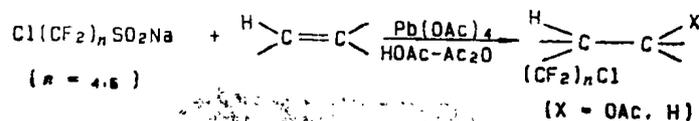
(X = F, Cl, H)

经循环伏安法测定, 全氟烷基亚磺酸钠盐与任何还原电位高于一伏的氧化剂或氧化体系, 如 $\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ^[54], $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ ^[55], $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ ^[56], $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ^[57]等, 都可发生单电子转移反应, 但影响反应生成的产物因素较多, 如氧化剂, 全氟烷基亚磺酸盐底物, 溶剂系统, 温度等。全氟烷基碳链较长的亚磺酸盐在反应体系中形成胶束的行为对生成产物的影响较大^[50]。

全氟烷基亚磺酸盐作为全氟烷基化试剂的反应

全氟烷基亚磺酸盐在各类氧化体系中的自由基行为使其成为一种特殊的全氟烷基化试剂。

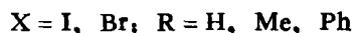
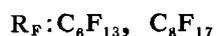
全氟烷基亚磺酸钠盐、烯烃在醋酐-醋酸溶液中与四醋酸铅 80℃下反应, 可生成烯键中引入全氟烷基, 同时在 β 位引入乙酰氧基的产物^[53]:



用其他单电子转移氧化反应体系, 如 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2/\text{Ac}_2\text{O}-\text{HOAc}$, $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{HOAc}-\text{Ac}_2\text{O}$, 或用电化学氧化体系($\text{HOAc}-\text{H}_2\text{O}$ 为溶液)均可生成产率较高的烯键上引入全氟烷基, 同时在其 β 位引入乙酰氧基的产物^[58]。

全氟烷基亚磺酸盐作为亲核试剂的反应

碳氢亚磺酸盐具有较强的亲核性可与各种缺电子不饱和系统发生 Michael 加成, 是合成砜的重要途径^[58]。全氟烷基亚磺酸盐也具有亲核性, 但较弱^[59]。



全氟烷基亚磺酸盐的热裂解反应

全氟烷基亚磺酸盐经高温裂解, 生成全氟烯烃^[31]。



胡昌明等在研究 $\text{Cl}(\text{CF}_2)_8\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Na}$ 的高温裂解反应时, 没有得到 $\text{Cl}(\text{CF}_2)_8\text{OCF}=\text{CF}_2$, 而得到了 $\text{Cl}(\text{CF}_2)_8\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 和进一步降解的产物: $\text{Cl}(\text{CF}_2)_7\text{CO}_2\text{M}$, $\text{Cl}(\text{CF}_2)_7\text{H}$ 及 $\text{Cl}(\text{CF}_2)_6\text{CF}=\text{CF}_2$ 等^[32]。

全氟烷基亚磺酸盐化学与脂肪族碳氢亚磺酸盐化学相比, 目前研究得还不够, 但随着有机氟化学的发展, 全氟烷基亚磺酸盐化学也必然会得到人们的重视。在深入研究其新反应的基础上定会显示出更多的应用价值。

参 考 文 献

- [1] Andersen, K. K., in "Compr. Org. Chem.", Ed. by Jones, D. N., Pergamon Press, Oxford, 1979, Vol. 3, p. 320.
- [2] Truce, W. E., Murphy, A. M., *Chem. Rev.*, 1951, 48, 69.
- [3] Stirling, C. J., *Internat. J. Sulfur Chem (B)*, 1971, 6, 227.
- [4] Quaedvlieg, M., in "Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)", ed. by Muller, E., Thieme Verlag, Stuttgart, 4th ed., 1955, Vol. IX, Chapter 12.
- [5] Roesky, H. W., *Angew. Chem., Int. Engl. Ed.*, 1971, 10, 810.
- [6] Roesky, H. W., Holtschneider, G., *J. Fluorine Chem.*, 1976, 7, 77.
- [7] Schollkopf, U., Hilbert, P., *Liebigs Ann. Chem.*, 1973, 1061.
- [8] Huang, W. -Y., Lu, L., Zhang, Y. -F., *Acta Chimica Sinica (English Edition)* 1989, 376.
- [9] 马敬骥、徐以霜、高养馨, 有机化学, 1980, 19.
- [10] 周庚元、黄浩强、黄耀曾, 有机化学, 1981, 264.
- [11] Hendrickson, J. B., Giga, A., Wareing, J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, 96, 2275.
- [12] Haszeldine, R. N., Kidd, J. M., *J. Chem. Soc.*, 1955, 2901.
- [13] Burdon, J., Farazmand, I., Stacey, M., Tatlow, J. C., *J. Chem. Soc.*, 1957, 2574.
- [14] Howells, R. D., Gilman, H., *J. Fluorine Chem.*, 1975, 5, 99.
- [15] 张元发、郭彩云、周新月、陈庆云, 化学学报, 1982, 46, 331.
- [16] Commeyras, A., Blancou, H., Lantz, A., *Ger. Offen.*, 2,756 169, 1978, C. A. 89, 108, 161 c.
- [17] Blancou, H., Moreau, P., Commeyras, A., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1976, 885.
- [18] Ishikawa, N., 有机合成化学协会誌, 1983, 41, 251.

- [19] Shikawa, N., Takahashi, M., Sato, T., Kitazume, T., *J. Fluorine Chem.*, 1983, 22, 585.
- [20] Von Werner, K., Blank, H., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1980, 19, 128.
Von Werner, K., Blank, H., *Angew. Chem.*, 1980, 92, 124.
- [21] Sheppard, W. A., Foster, S. S., *J. Fluorine Chem.*, 1972, 2, 53.
- [22] 黄维垣、黄炳南、胡昌明, 化学学报, 1981, 39, 481.
- [23] Huang, W. -Y., Huang, B. -N., Hu, C. -M., *J. Fluorine Chem.*, 1983, 23, 193.
- [24] 黄维垣、黄炳南、王巍, 化学学报, 1986, 44, 173.
黄维垣、黄炳南、王巍, 化学学报, 1985, 43, 1167.
- [25] 黄维垣、黄炳南、陈俭龙, 化学学报, 1984, 42, 1114.
黄维垣、黄炳南、陈俭龙, 化学学报, 1986, 44, 45.
黄维垣、黄炳南、王巍, 化学学报, 1983, 11, 1193.
- [26] 黄维垣、黄炳南、王巍, 化学学报, 1985, 43, 663.
Huang, W. -Y., Wang, W., Huang, B. -N., *Acta Chimica Sinica (Engl. Edtn)* 1985 (3), 252.
- [27] 黄维垣、王巍、黄炳南, 化学学报, 1986, 44, 488.
Huang, W. -Y., Wang, W., Huang, B. -N., *Acta Chimica Sinica (Engl. Edtn)*, 1986 (2), 178.
- [28] 黄维垣、陈俭龙、黄炳南, 化学学报, 1986, 44, 484.
- [29] Norman, R. O. C., Storey, P. M., *J. Chem. Soc., B.*, 1971, 1009.
- [30] Huang, Wei-Yuan, Chen, Jian-Long, Hu, Li-Qing, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1986, 6, 881.
- [31] Hu, C. -M., Du, X. -M., Zhou, H. -F., Xu, Z. -Q., Huang, W. -Y., *J. Fluorine Chem.*, 1987, 37, 337.
- [32] Harzdorf, C., Meussdoerffer, J. -N., Niederprum, H., Wechsberg, M., *Liebigs Ann. Chem.*, 1973, 33.
- [33] Bertino, R. J., Cookson, P. G., Deacon, G. B., Johnson, I. K., *J. Fluorine Chem.*, 1973, 3, 122.
- [34] Huang, W. -Y., Hu, L. -Q., *J. Fluorine Chem.*, 1989, 44, 25.
- [35] Huang, W. -Y., Hu, L. -Q., *Acta Chimica Sinica (Engl. Edtn)*, 1989, 91.
- [36] 黄维垣、胡昌明、陆亨亮, 化学学报, 1983, 11, 448.
- [37] Mattson, J. R., *U. S.* 3,326,928; *C. A.*, 1968, 68, 59375 h.
Pavlik, F. J., *U. S.* 3420877; *C. A.*, 1969, 70, 67609 u.
- [38] Huang, W. -Y., Cheng, J. -L., *Acta Chimica Sinica, (English Edition)* 1986, 381.
- [39] Huang, W. -Y., Hu, L. -Q., Ge, W. -Z., *Acta Chimica Sinica (Engl. Edtn)*, 1988, 175.
- [40] Haszeldine, R. N., Mattinson, B. J. H., *J. Chem. Soc.*, 1957, 1741.
- [41] Blackley, W. D., *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, 88, 480.
- [42] Barr, D. A., Haszeldine, R. N., *J. Chem. Soc.*, 1955, 1881.
Mason, J., Dunderdale, J., *J. Chem. Soc.*, 1956, 754.
- [43] Huang, W. -Y., Huang, B. -N., Hu, C. -M., *J. Fluorine Chem.*, 1983, 23, 229.
- [44] 黄维垣、黄炳南、胡昌明, 高分子通讯, 1985(1), 28.
- [45] 马敬骥、徐以霜、王九思、黄耀曾, 化学学报, 1981, 39, 354.
- [46] Behr, F. E., Moore, G. I. *J. Fluorine Chem.* 1985, 29, 122.
- [47] Grot, W. G., Molnar, C. J., Resnick P. R., *Pat. Specif. (Aust.)*, Au 544,027, 1985; *C. A* 1986, 104, 109028 g.
- [48] Hu, C. -M., Xu, Z. -Q., Huang, W. -Y., *J. Fluorine Chem.*, 1988, 42, 145.
- [49] 胡昌明、徐泽奇、黄维垣, 有机化学, 1988, 8, 439.
- [50] 徐泽奇, 中国科学院上海有机化学研究所博士学位论文, 1988.
- [51] Feiring, A. E., *J. Org. Chem.*, 1985, 50, 3269.
- [52] 黄维垣、陈俭龙, 化学学报, 1988, 46, 669.
Huang, W. -Y., Cheng, J. -L., *Acta Chimica Sinica, (Engl. Edtn)* 1988, 86.
- [53] Huang, W. -Y., Hu, L. -Q., Xie, Y., *Acta Chimica Sinica (Engl. Edtn)*, 1989, 190.
- [54] 李慧章、李记太, 化学试剂, 1986, 8, 31。
Ledwith, A., Russell, P. J., Sutcliffe, L. H., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1971, 964.
- [55] 陈庆云、陈建国, 化学学报, 1988, 46, 301.
- [56] Ozawa, T., Setaka, M., Kwan, T., *Bull. Chem. Soc. Japn.*, 1971, 44, 3473.
- [57] Malkiats, B., *J. Indian Chem. Soc.*, 1976, 53, 83.

[58] Vennstra, G. E., Zwomeburg, B., *Synthesis*, 1975, 519.

[59] Sodoyer, R., *J. Fluorine Chem.*, 1983, 22, 401.

* * * * *

有机化学 YOUJI HUAXUE 1991, 11, 132~142 综述与进展

形成大环内酰胺方法的进展

白东音*、卜运新 (中国科学院上海药物研究所, 上海, 200031)

摘要: 本文综述了近年来发展的形成大环和柄型大环内酰胺的方法及其在天然产物合成中的应用。Wasserman 组用 β -内酰胺的方法合成含多个氨基的大环内酰胺是此领域的一大进展。用金属原子作模板的双倍活化法最具发展前景。

关键词: 闭环反应, 内酰胺, 大环内酰胺, 柄型大环内酰胺

Recent Progress in the Formation of Macrolactams

BAI Dong-Lu*, BO Yun-Xin

(Shanghai Institute of Materia Medica, Academia Sinica, 200031 Shanghai)

Abstract: This paper reviews briefly the recent progress in the formation of macrolactams and the application in natural macrolactam synthesis. A novel approach for the preparation of polyamine macrolactam has been achieved by Wasserman group via the intramolecular ring opening of the β -lactam ring as a means of introducing a α -aminopropionic acid residue. A metal template-driven extrusion process may be the most promising method for the double activation of seco-amino acid and macrolactamization in the future.

Descriptor: cyclization, lactam, macrolatam, ansamacrolactam

近年来许多具有重要生物活性的天然大环内酯和大环内酰胺陆续被分离和鉴定。此两类化合物英文总称 **Macrolide**, 其中有不少属柄型大环类 (**Ansa-macroring**)。大环内酰胺指分子中含有一个或数个酰胺键的 12 员以上的大环化合物, 环中亦可含氮, 硫, 氧等其它杂原子。柄型大环系专指环中有间位或对位等取代的芳香环的失环, 此时可将芳香环视作篮子的底, 而环的其余部位为柄, 故名之。环状多肽和缩肽一般不归属于内酰胺类, 其合成亦早有多

篇综述, 不在本文介绍之列。

各种天然大环内酰胺往往具有独特的生物活性和复杂的化学结构, 含各种官能团和多个手性碳, 因此引起合成化学家的浓厚兴趣。例如具有抗结核菌活性的利福霉素 S (**Rifamycin S**, 1) 和显示高度抗癌活性的美登素 (**Matansine**, 2) 曾是 70 到 80 年代间最受人瞩目的两个目标分子^[1]。此类大环内酰胺的人工全合成在当时

1989年1月2日收稿, 1989年5月20日修回。