(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2020 年 4 月 16 日 (16.04.2020)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2020/073176 A1

(51) 国际专利分类号:
C07F 5/04 (2006.01) *B01J 31/02* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2018/109371

(22) 国际申请日: 2018 年 10 月 8 日 (08.10.2018)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 南通纺织丝绸产业技术研究院 (NANTONG TEXTILE & SILK INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE) [CN/CN]; 中国江苏省南通市南通高新区新世纪大道266号江海智汇园D1号楼1, Jiangsu 226300 (CN)。 苏州大学(SOOCHOW UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国江苏省苏州市相城区济学路8号1, Jiangsu 215137 (CN)。

(72) 发明人: 薛明强(XUE, Mingqiang); 中国江苏省苏州市相城区济学路8号1, Jiangsu 215137 (CN)。 颜丹丹(YAN, Dandan); 中国江苏省苏州市相城区济学路8号1, Jiangsu 215137 (CN)。 徐晓娟(XU, Xiaojuan); 中国江苏省苏州市相城区济学路8号1, Jiangsu 215137 (CN)。 朱章野(ZHU, Zhangye); 中国江苏省苏州市相城区济学路8号1, Jiangsu 215137 (CN)。 武振杰(WU, Zhenjie); 中国江苏省苏州市相城区济学路8号1, Jiangsu 215137 (CN)。 沈琪(SHEN, Qi); 中国江苏省苏州市相城区济学路8号1, Jiangsu 215137 (CN)。

(74) 代理人: 苏州创元专利商标事务所有限公司 (SUZHOU CREATOR PATENT AND TRADEMARK AGENCY, LTD); 中国江苏省苏州市姑苏区干将西路93号5楼陶海锋, Jiangsu 215002 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:
— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(54) **Title:** APPLICATIONS OF LITHIUM ANILIDE IN CATALYZING HYDROBORATION REACTION OF IMINE AND BORANE

(54) 发明名称: 苯胺基锂在催化亚胺和硼烷硼氢化反应中的应用

(57) **Abstract:** The present invention relates to applications of a lithium anilide and specifically relates to applications of lithium anilide in catalyzing a hydroboration reaction of imine and borane. A catalyst, borane, and imine are sequentially stirred and mixed evenly, reacted for 1-2 hours, and exposed in air to terminate the reaction; the reaction solution is depressurized to remove a solvent, thus producing borates having different substituents. The lithium anilide disclosed provides high activity in catalyzing the hydroboration reaction of imine and borane at room temperature, the amount of catalyst used is 4-5 mol% of the molar volume of imine, the yield of the reaction is 90% or more, compared with the prior catalyst system, a simple lithium anilide is utilized, reaction conditions are moderate, and the yield of the borates having different substituents under optimized conditions is 99%.

(57) 摘要: 本发明涉及苯胺基锂的应用，具体涉及苯胺基锂在催化亚胺和硼烷的硼氢化反应中的应用。依次将催化剂、硼烷和亚胺搅拌混合均匀，反应1～2小时，暴露于空气中终止反应，反应液减压除去溶剂，得到不同取代基的硼酸酯。本发明公开的苯胺基锂可以在室温条件下高活性的催化亚胺和硼烷的硼氢化反应，催化剂用量仅为亚胺摩尔量的4～5mol%，反应可达到90%以上的收率，与已有的催化体系相比，利用了简单的苯胺基锂，反应条件温和，在优化条件下不同取代基的硼酸酯的产率可达99%。

WO 2020/073176 A1

苯胺基锂在催化亚胺和硼烷硼氢化反应中的应用

技术领域

[0001] 本发明涉及的苯胺基锂的应用，具体涉及苯胺基锂在催化亚胺与硼烷硼氢化反应中的高效应用。

背景技术

[0002] 胺类化合物及其衍生物在自然界中普遍存在，尤其广泛地存在于生物界中，具有极重要的生理作用。它们是生物，化学，医药等领域中重要的有机化合物，很多药物含有胺的官能团即氨基，例如蛋白质，核酸，抗生素和生物碱中都存在氨基。胺类化合物具有多方面使用价值，应用范围十分广泛，常常被用于合成纺织品、染料、聚合物、色素和农药等。现有技术存在关于 C=O 键的硼氢化反应，由于羰基的硼氢化反应远比亚胺的硼氢化反应容易发生，因此现有技术关于 C=N 键硼氢化反应的条件非常苛刻，所以开发出针对不饱和 C=N 键的硼氢化反应的高效催化体系，对现代工业和有机合成化学都具有重要的意义。

[0003] 亚胺的硼氢化反应近几年已成为研究热点，报道的催化剂应用于亚胺的硼氢化反应主要包括，主族元素的催化体系：镁、钙、钠、铼、锌等（参见 Manna, K.; Ji, P.; Greene, F. X.; Lin, W. *J. Am. Chem. Soc.***2016**, *138*, 7488−7491；Lin, Y-C.; Hatzakis, E.; McCarthy, S. M.; Reichl, K. D.; Lai, T-Y.; Yennawar, H. P.; Radosevich, A. T. *J. Am. Chem. Soc.***2017**, *139*, 6008−6016）。但是，目前所报道的催化体系，催化剂都相对昂贵或难以制备，或者反应时间较长且要在高温下反应，有些催化体系产率很低。所以，开发温和条件下高效催化亚胺的硼氢化反应的催化体系极其重要。

技术问题

[0004] 本发明的发明目的是提供苯胺基锂的应用，即以苯胺基锂为高效催化剂催化亚胺与硼烷发生硼氢化反应的应用。

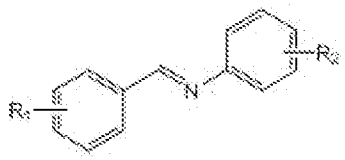
技术解决方案

[0005] 为达到上述发明目的，本发明采用的技术方案是：苯胺基锂在催化亚胺与硼烷硼氢化反应中的应用；所述苯胺基锂化学式为：PhNHLi。

[0006] 本发明还公开了苯胺基锂催化亚胺与硼烷发生硼氢化反应的方法，包括以下步骤：无水无氧环境下，惰性气体氛围中，在经过脱水脱氧处理的反应瓶中加入亚胺，加入有机溶剂，然后加入硼烷，混合均匀，再加入催化剂苯胺基锂，反应 1h～2 h，暴露于空气中终止反应，得到产物。

[0007] 本发明进一步的公开了一种苯胺基锂催化亚胺与硼烷硼氢化反应制备硼酸酯的方法，包括以下步骤：无水无氧环境下，惰性气体氛围中，在经过脱水脱氧处理的反应瓶中加入亚胺，加入有机溶剂，然后加入硼烷，混合均匀，再加入催化剂苯胺基锂，反应 1h～2 h，暴露于空气中终止反应，得到产物。

[0008] 上述技术方案中，所述亚胺选自醛亚胺；所述亚胺的化学结构通式如下：



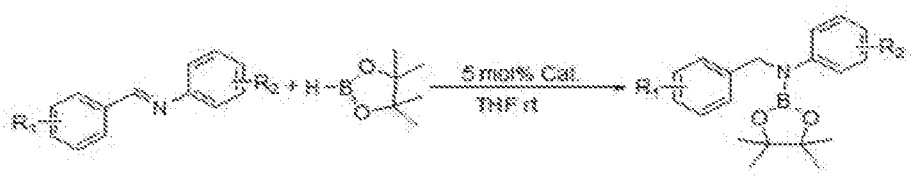
[0009] 其中R_1或R_2为吸电子基团或给电子基团中的一种，可选自卤素，甲基，甲氧基；所述硼烷选自频哪醇硼烷。

[0010] 上述技术方案中，所述催化剂用量可为亚胺摩尔数的 4%～5%，亚胺与频哪醇硼烷的摩尔比为 1∶1～1∶1.2。

[0011] 上述技术方案中，反应温度为室温，反应时间为 1～2 h。

[0012] 上述技术方案中，有机溶剂为四氢呋喃。

[0013] 上述技术方案可表示如下：

[0014] 

。

有益效果

[0015] 由于上述技术方案的运用，本发明与现有技术相比有如下优点：

[0016] 1.本发明首次发现简单的苯胺基锂盐能高效的催化亚胺与硼烷发生硼氢化反应，高度符合原子经济合成。

[0017] 2.本发明公开的苯胺基锂催化亚胺与硼烷发生硼氢化反应的催化活性高(催化剂用量摩尔数的 4%～5%)，反应条件温和(室温)，反应时间短(1h～2 h)，且反应产率高，后处理简单，反应简单可控，反应采用廉价的 THF 为溶剂。

[0018] 3.本发明公开的催化剂对于不同取代位置、不同电子效应的亚胺有着较好的普适性。

本发明的实施方式

[0019] 下面结合实施例对本发明做进一步描述：

[0020] 实施例一： 苯胺基锂催化卞叉苯胺与频哪醇硼烷硼氢化反应

[0021] 在经过脱水脱氧处理的反应瓶中，氩气保护下加入 0.5 mmol的卞叉苯胺，加入 100 ul

THF，然后用移液枪加入 0.5 mmol (0.0726 mL)硼烷混合均匀，最后加入 43.4 ul苯胺基锂的四氢呋喃溶液(0.5759M) (5 mol%用量，下同)，反应 2 h后，用滴管吸取一滴于核磁管中，加入$CDCl_3$配成溶液。经计算^{1}H谱产率为 91%。产物的核磁数据：^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ: 7.29~7.12(m, 9H), 6.88~6.84 (t, 1H), 4.69 (s, 2H), 1.29 (s, 12H)。

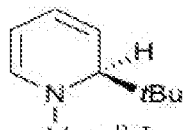
[0022] 实施例二： 苯胺基锂催化卞叉苯胺与频哪醇硼烷硼氢化反应

[0023] 在经过脱水脱氧处理的反应瓶中，氩气保护下加入 0.5 mmol 的卞叉苯胺，加入 100 ul THF，然后用移液枪加入 0.55 mmol (0.0798 mL)硼烷混合均匀，最后加入 43.4 ul 苯胺基锂的四氢呋喃溶液(0.5759M) (5 mol%用量，下同)，反应 2 h 后，用滴管吸取一滴于核磁管中，加入 CDCl3 配成溶液。经计算 1H 谱产率为 95%。产物的核磁数据：1H NMR (CDCl3, 400 MHz) δ: 7.29~7.12(m, 9H), 6.88~6.84 (t, 1H), 4.69 (s, 2H), 1.29 (s, 12H)。

[0024] 实施例三： 苯胺基锂催化卞叉苯胺与频哪醇硼烷硼氢化反应

[0025] 在经过脱水脱氧处理的反应瓶中，氩气保护下加入 0.5 mmol的卞叉苯胺，加入 100 ul THF，然后用移液枪加入 0.6 mmol (0.0871 mL)硼烷混合均匀，最后加入 43.4 ul苯胺基锂的四氢呋喃溶液(0.5759M)(5 mol%用量)，反应 2 h后，用滴管吸取一滴于核磁管中，加入$CDCl_3$配成溶液。经计算^{1}H谱产率为 99%。产物的核磁数据：^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ: 7.29~7.12(m, 9H), 6.88~6.84 (t, 1H), 4.69 (s, 2H), 1.29 (s, 12H)。

[0026] 将苯胺基锂替换为式 I 的胺基锂化合物，无法得到产物。



式 I

[0027] 实施例四: 苯胺基锂催化卞叉苯胺与频哪醇硼烷硼氢化反应

[0028] 在经过脱水脱氧处理的反应瓶中，氩气保护下加入 0.5 mmol的卞叉苯胺，加入 100 ul THF，然后用移液枪加入 0.6 mmol (0.0871 mL)硼烷混合均匀，最后加入 43.4 ul苯胺基锂的四氢呋喃溶液(0.5759M) (5 mol%用量，下同)，反应 1 h后，用滴管吸取一滴于核磁管中，加入$CDCl^3$配成溶液。经计算^{1}H谱产率为 93%。产物的核磁数据：^{1}H NMR (CDCl3, 400 MHz) δ: 7.29~7.12(m, 9H), 6.88~6.84 (t, 1H), 4.69 (s, 2H), 1.29 (s, 12H)。

[0029] 实施例五： 苯胺基锂催化卞叉苯胺与频哪醇硼烷硼氢化反应

[0030] 在经过脱水脱氧处理的反应瓶中，氩气保护下加入 0.5 mmol的卞叉苯胺，加入 100 ul THF，然后用移液枪加入 0.6 mmol (0.0871 mL)硼烷混合均匀，最后加入 34.8 ul苯胺基锂的四氢呋喃溶液(0.5759M)(4 mol%用量)，反应 2 h后，用滴管吸取一滴于核磁管中，加入

$CDCl_3$配成溶液。经计算^1H谱产率为 97%。产物的核磁数据：^1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ: 7.29~7.12(m, 9H), 6.88~6.84 (t, 1H), 4.69 (s, 2H), 1.29 (s, 12H)。

[0031] 实施例六：苯胺基锂催化 N-(*p*-甲基苯亚甲基)苯胺与频哪醇硼烷硼氢化反应

[0032] 在经过脱水脱氧处理的反应瓶中，氩气保护下加入 0.5 mmol的N-(p-甲基苯亚甲基)苯胺，加入 100 ul THF，然后用移液枪加入 0.6 mmol (0.0871 mL)硼烷混合均匀，最后加入 43.4 ul苯胺基锂的四氢呋喃溶液(0.5759M)(5 mol%用量，下同)，反应 2 h后，用滴管吸取一滴于核磁管中，加入$CDCl_3$配成溶液。经计算^1H谱产率为 99%。产物的核磁数据：^1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ: 7.23~7.08(m, 8H), 6.89~6.85 (t, 1H), 4.66 (s, 2H), 2.31 (s, 3H), 1.30 (s, 12H)。

[0033] 实施例七： 苯胺基锂催化 N-(*p*-甲氧基苯亚甲基)苯胺与频哪醇硼烷硼氢化反应

[0034] 在经过脱水脱氧处理的反应瓶中，氩气保护下加入 0.5 mmol的N-(*p*-甲氧基苯亚甲基)苯胺，加入 100 ul THF，然后用移液枪加入 0.6 mmol (0.0871 mL)硼烷混合均匀，最后加入 43.4 ul苯胺基锂的四氢呋喃溶液(0.5759M)(5 mol%用量，下同)，反应 2 h后，用滴管吸取一滴于核磁管中，加入$CDCl_3$配成溶液。经计算^1H谱产率为 99%。产物的核磁数据：^1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ: 7.22~7.13(d, 6H), 6.89~6.80 (d, 3H), 4.63 (s, 2H), 3.77 (s, 3H), 1.30 (s, 12H)。

[0035] 实施例八： 苯胺基锂催化 N-(4-氟苯亚甲基)苯胺与频哪醇硼烷硼氢化反应

[0036] 在经过脱水脱氧处理的反应瓶中，氩气保护下加入 0.5 mmol的N-(4-氟苯亚甲基)苯胺，加入 100 ul THF，然后用移液枪加入 0.6 mmol (0.0871 mL)硼烷混合均匀，最后加入 43.4 ul苯胺基锂的四氢呋喃溶液(0.5759M)(5 mol%用量，下同)，反应 2 h后，用滴管吸取一滴于核磁管中，加入$CDCl_3$配成溶液。经计算^1H谱产率为 99%。产物的核磁数据：^1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ: 7.22~7.15(d, 6H), 6.98~6.94 (d, 3H), 4.66 (s, 2H), 1.30 (s, 12H)。

[0037] 实施例九： 苯胺基锂催化 N-(4-氯苯亚甲基)苯胺与频哪醇硼烷硼氢化反应

[0038] 在经过脱水脱氧处理的反应瓶中，氩气保护下加入 0.5 mmol的N-(4-氯苯亚甲基)苯胺，加入 100 ul THF，然后用移液枪加入 0.6 mmol (0.0871 mL)硼烷混合均匀，最后加入 43.4 ul苯胺基锂的四氢呋喃溶液(0.5759M)(5 mol%用量，下同)，反应 2 h后，用滴管吸取一滴于核磁管中，加入$CDCl_3$配成溶液。经计算^1H谱产率为 99%。产物的核磁数据：^1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ: 7.20~7.14(d, 6H), 6.99~6.93 (d, 3H), 4.64 (s, 2H), 1.30 (s, 12H)。

[0039] 实施例十： 苯胺基锂催化 N-(4-溴苯亚甲基)苯胺与频哪醇硼烷硼氢化反应

[0040] 在经过脱水脱氧处理的反应瓶中，氩气保护下加入 0.5 mmol的N-(4-溴苯亚甲基)苯

胺，加入 100 ul THF，然后用移液枪加入 0.6 mmol (0.0871 mL)硼烷混合均匀，最后加入 43.4 ul苯胺基锂的四氢呋喃溶液(0.5759M)(5 mol%用量，下同)，反应 2 h后，用滴管吸取一滴于核磁管中，加入$CDCl_3$配成溶液。经计算^1H谱产率为 99%。产物的核磁数据：^1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ: 7.24~7.16(d, 6H), 6.97~6.93 (d, 3H), 4.63 (s, 2H), 1.31 (s, 12H)。

[0041] 实施例十一： 苯胺基锂催化亚苄基对甲苯胺与频哪醇硼烷硼氢化反应

[0042] 在经过脱水脱氧处理的反应瓶中，氩气保护下加入 0.5 mmol的亚苄基对甲苯，加入 100 ul THF，然后用移液枪加入 0.6 mmol (0.0871 mL)硼烷混合均匀，最后加入 43.4 ul苯胺基锂的四氢呋喃溶液(0.5759M)(4 mol%用量，下同)，反应 2 h后，用滴管吸取一滴于核磁管中，加入$CDCl_3$配成溶液。经计算^1H谱产率为 99%。产物的核磁数据：^1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ: 7.32~7.28(d, 5H), 7.10~7.08 (d, 2H), 6.64~6.60 (d, 2H), 4.62 (s, 2H), 1.31 (s, 12H)。

[0043] 实施例十二： 苯胺基锂催化 N-(苯亚甲基)-4-氟苯胺与频哪醇硼烷硼氢化反应

[0044] 在经过脱水脱氧处理的反应瓶中，氩气保护下加入 0.5 mmol的亚苄基对甲苯，加入 100 ul THF，然后用移液枪加入 0.6 mmol (0.0871 mL)硼烷混合均匀，最后加入 43.4 ul苯胺基锂的四氢呋喃溶液(0.5759M)(5 mol%用量，下同)，反应 2 h后，用滴管吸取一滴于核磁管中，加入$CDCl_3$配成溶液。经计算^1H谱产率为 99%。产物的核磁数据：^1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ: 7.24~7.02(d, 7H), 6.75~6.70 (d, 2H), 4.66 (s, 2H), 1.32 (s, 12H)。

[0045] 实施例十三： 苯胺基锂催化 N-(苯亚甲基)-4-氯苯胺与频哪醇硼烷硼氢化反应

[0046] 在经过脱水脱氧处理的反应瓶中，氩气保护下加入 0.5 mmol的N-(苯亚甲基)-4-氯苯胺，加入 100 ul THF，然后用移液枪加入 0.6 mmol (0.0871 mL)硼烷混合均匀，最后加入 43.4 ul苯胺基锂的四氢呋喃溶液(0.5759M)(5 mol%用量，下同)，反应 2 h后，用滴管吸取一滴于核磁管中，加入$CDCl_3$配成溶液。经计算^1H谱产率为 99%。产物的核磁数据：^1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ: 7.26~7.05(d, 7H), 6.74~6.69 (d, 2H), 4.61 (s, 2H), 1.30 (s, 12H)。

[0047] 实施例十四： 苯胺基锂催化 N-(苯亚甲基)-4-溴苯胺与频哪醇硼烷硼氢化反应

[0048] 在经过脱水脱氧处理的反应瓶中，氩气保护下加入 0.5 mmol的N-(苯亚甲基)-4-溴苯胺，加入 100 ul THF，然后用移液枪加入 0.6 mmol (0.0871 mL)硼烷混合均匀，最后加入 43.4 ul苯胺基锂的四氢呋喃溶液(0.5759M)(5 mol%用量，下同)，反应 2 h后，用滴管吸取一滴于核磁管中，加入$CDCl_3$配成溶液。经计算^1H谱产率为 99%。产物的核磁数据：^1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ: 7.27~7.03(d, 7H), 6.76~6.71 (d, 2H), 4.62 (s, 2H), 1.30 (s, 12H)。

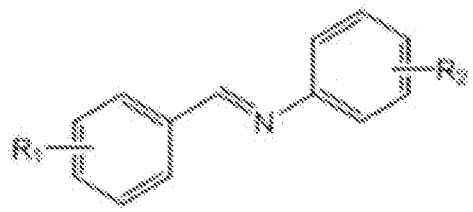
[0049] 上述实施例的反应温度为室温；本发明首次发现简单的苯胺基锂能够在温和的反应条件催化亚胺的硼氢化反应，产率很高，具有较广的底物适用范围。廉价的催化剂以及温和

的催化条件，为工业化应用提供了可能。

1. 苯胺基锂在催化亚胺与硼烷硼氢化反应中的应用。

2. 根据权利要求 1 所述的应用，其特征在于，苯胺基锂催化亚胺与硼烷发生硼氢化反应的方法包括以下步骤：无水无氧环境下，惰性气体氛围下，在经过脱水脱氧处理的反应瓶中加入亚胺，加入有机溶剂，然后加入硼烷，混合均匀，再加入催化剂苯胺基锂，室温反应 1～2 h，暴露于空气中终止反应，得到产物。

3. 根据权利要求 2 所述的应用，其特征在于，所述亚胺的化学结构通式如下：

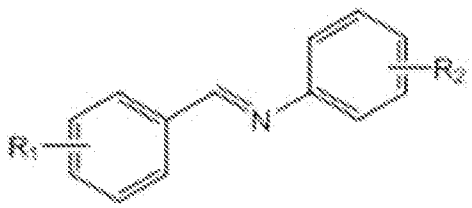


其中 R1 或 R2 独立的选自卤素，甲基，甲氧基；所述硼烷选自频哪醇硼烷；所述有机溶剂为四氢呋喃；

所述苯胺基锂的用量为亚胺摩尔数的 4%～5%，亚胺与频哪醇硼烷的摩尔比为 1∶1～1∶1.2。

4. 一种亚胺与硼烷发生硼氢化反应制备硼酸酯的方法，包括以下步骤：无水无氧环境下，惰性气体氛围中，在经过脱水脱氧处理的反应瓶中加入亚胺，加入有机溶剂，然后加入硼烷，混合均匀，再加入催化剂苯胺基锂，反应得到产物硼酸酯。

5. 根据权利要求 4 所述的方法，其特征在于，所述亚胺的化学结构通式如下：



其中 R1 或 R2 独立的选自卤素，甲基，甲氧基；所述硼烷选自频哪醇硼烷。

6. 根据权利要求 4 所述的方法，其特征在于，所述催化剂用量为亚胺摩尔数的 4%～5%，亚胺与频哪醇硼烷的摩尔比为 1∶1～1∶1.2。

7. 根据权利要求 4 所述的方法，其特征在于，所述催化剂用量为亚胺摩尔数的 5%，亚胺与频哪醇硼烷的摩尔比为 1∶1.2。

8. 根据权利要求 4 所述的方法，其特征在于，反应的温度为室温，反应的时间为 1～2 h。

9. 根据权利要求 4 所述的方法，其特征在于，有机溶剂为四氢呋喃。

10. 苯胺基锂在制备硼酸酯中的应用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2018/109371

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07F 5/04(2006.01)i; B01J 31/02(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07F5; B01J31

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS; CNTXT; CJFD; VEN; USTXT; EPTXT; WOTXT; STN; CNKI: 纺织丝绸产业技术研究院, 苏州大学, 薛明强, 颜丹丹, 徐晓娟, 朱章野, 武振杰, 沈琪, 苯胺基锂, 胺基锂, 亚胺, 硼烷, 硼氢化, 硼酸酯, aniline lithium, lithium, imine, borane, hydroboration

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 108503660 A (SOOCHOW UNIVERSITY) 07 September 2018 (2018-09-07) claims 6-10	10
A	YAN, Dandan et al. "Highly Efficient Hydroboration of Carbonyl Compounds Catalyzed by Tris(methylcyclopentadienyl)lanthanide Complexes" *Organic & Biomolecular Chemistry*, Vol. 16, No. 15, 26 March 2018 (2018-03-26), ISSN: 1477-0539, page 2789, scheme 2	1-10
A	LAWSON, James R. et al. "Tris(2,4,6-trifluorophenyl)borane: An Efficient Hydroboration Catalyst" *Chem. Eur. J.*, Vol. 23, No. 46, 27 July 2017 (2017-07-27), ISSN: 1521-3765, page 11000, scheme 4	1-10
A	CN 108558924 A (NANTONG TEXTILE & SILK INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE ET AL.) 21 September 2018 (2018-09-21) claims 1-10	1-10

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
08 December 2018	**25 June 2019**

Name and mailing address of the ISA/CN	Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) **No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088** **China**	
Facsimile No. **(86-10)62019451**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2018/109371

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 108558925 A (NANTONG TEXTILE & SILK INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE ET AL.) 21 September 2018 (2018-09-21) claims 1-10	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2018/109371

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 108503660 A	07 September 2018	None	
CN 108558924 A	21 September 2018	None	
CN 108558925 A	21 September 2018	None	

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2018/109371

A. 主题的分类

C07F 5/04(2006.01)i; B01J 31/02(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C07F5; B01J31

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用））

CNABS;CNTXT;CJFD;VEN;USTXT;EPTXT;WOTXT;STN;CNKI:纺织丝绸产业技术研究院，苏州大学，薛明强，颜丹丹，徐晓娟，朱章野，武振杰，沈琪，苯胺基锂，胺基锂，亚胺，硼烷，硼氢化，硼酸酯，aniline lithium, lithium, imine, borane, hydroboration

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 108503660 A (苏州大学) 2018年 9月 7日 (2018-09-07) 权利要求6-10	10
A	YAN, Dandan 等. "Highly Efficient Hydroboration of Carbonyl Compounds Catalyzed by Tris(methylcyclopentadienyl)lanthanide Complexes" Org.Biomol.Chem., 第16卷，第15期，2018年 3月 26日 (2018-03-26), ISSN: 1477-0539, 第2789页Scheme 2	1-10
A	LAWSON, James R. 等. "Tris(2, 4, 6-trifluorophenyl)borane:An Efficient Hydroboration Catalyst" Chem.Eur.J., 第23卷，第46期，2017年 7月 27日 (2017-07-27), ISSN: 1521-3765, 第11000页Scheme 4	1-10
A	CN 108558924 A (南通纺织丝绸产业技术研究院 等) 2018年 9月 21日 (2018-09-21) 权利要求1-10	1-10

☑ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

"L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

"T" 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

"X" 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

"Y" 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

"&" 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2018年 12月 8日	2019年 6月 25日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451	受权官员 吴姗姗 电话号码 (86-512)88996534

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2018/109371

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 108558925 A (南通纺织丝绸产业技术研究院 等) 2018年 9月 21日 (2018-09-21) 权利要求1-10	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2018/109371

检索报告引用的专利文件	公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN 108503660 A	2018年 9月 7日	无	
CN 108558924 A	2018年 9月 21日	无	
CN 108558925 A	2018年 9月 21日	无	