(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
2019 年 10 月 31 日 (31.10.2019)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2019/206166 A1

(51) 国际专利分类号:
C07F 9/50 (2006.01) *C07F 9/53* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/084017

(22) 国际申请日: 2019 年 4 月 24 日 (24.04.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201810379229.9 2018年4月25日 (25.04.2018) CN
201810379226.5 2018年4月25日 (25.04.2018) CN

(71) 申请人: 中山大学 (SUN YAT-SEN UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国广东省广州市海珠区新港西路135号, Guangdong 510275 (CN)。

(72) 发明人: 李乐 (LI, Le); 中国广东省广州市海珠区新港西路135号, Guangdong 510275 (CN)。 梁大成 (LIANG, Dacheng); 中国广东省广州市海珠区新港西路135号, Guangdong 510275 (CN)。 曹小辉 (CAO, Xiaohui); 中国广东省广州市海珠区新港西路135号, Guangdong 510275 (CN)。 王振国 (WANG, Zhenguo); 中国广东省广州市海珠区新港西路135号, Guangdong 510275 (CN)。

(74) 代理人: 广州新诺专利商标事务所有限公司 (GUANGZHOU SINO PATENT & TRADEMARK AGENT CO., LTD.); 中国广东省广州市天河区黄埔大道西平云路163号军工楼9楼周端仪, Guangdong 510627 (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:** ORGANIC PHOSPHINE COMPOUND HAVING SULFONYL FUNCTIONAL GROUP AS WELL AS PREPARATION METHOD THEREFOR AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 具有磺酰基官能团的有机膦化合物及其制备方法和应用

(57) **Abstract:** Disclosed are an organic phosphine compound having a sulfonyl functional group as well as a preparation method therefor and an application thereof, comprising a sulfonyl group and a phosphine-containing group, and further comprising a functional group capable of leaving by means of nucleophilic substitution. In preparation, sulfonyl chloride is reacted with a reagent having a leaving group, and the functional group capable of leaving by means of nucleophilic substitution is introduced; then, a carbon phosphine bond is constructed by means of nucleophilic substitution reaction or coupling reaction, and the phosphine-containing group is introduced. According to the organic phosphine compound having a sulfonyl functional group in the present invention, a ligand library can be quickly constructed by carrying out nucleophilic reaction with a nucleophilic reagent, a good technique is provided for design and synthesis of ligands, and discovery and optimization of a reaction are accelerated; the compound can be applied to be subjected to nucleophilic substitution reaction with a nucleophilic reagent to construct a phosphine-containing compound.

(57) 摘要: 本发明公开了一种具有磺酰基官能团的有机膦化合物及其制备方法和应用, 具有磺酰基团及含膦基团, 还包括可通过亲核取代离去的官能团。制备时, 将磺酰氯与带离去基团的试剂反应, 引入可通过亲核取代离去的官能团; 然后通过亲核取代反应或偶联反应构建碳膦键, 引入含膦基团。本发明的具有磺酰基官能团的有机膦化合物, 可以通过与亲核试剂发生亲核反应, 快捷构建配体库, 为配体的设计及合成提供了良好的技术, 加速反应的发现及优化, 可应用于与亲核试剂进行亲核取代反应构建含膦化合物。

WO 2019/206166 A1

具有磺酰基官能团的有机膦化合物及其制备方法和应用

技术领域

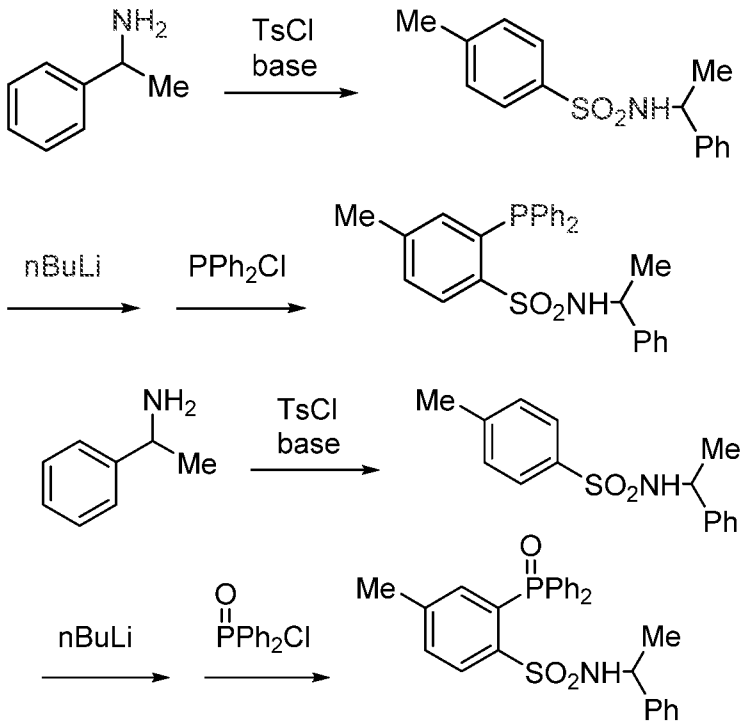
本发明涉及有机合成领域，特别是一种具有磺酰基官能团的有机膦化合物。

背景技术

具有磺酰基官能团的有机膦化合物在许多反应中显示出优秀的催化性能（*Chem. Eur. J.* 2015, *21*, *2062-2075*）。在过渡金属催化中，有机膦化合物是一类重要的配体。反应的活性及选择性与膦配体的结构及性质密切相关。高效简洁合成各种结构丰富的膦配体为反应的优化创造有利条件。

五价膦化合物是催化剂设计领域常见的骨架之一，在许多反应中显示出优秀的催化性能。 然而具有磺酰官能团的五价膦化合物的合成路线鲜有报道，给催化剂的合成及评估带来不便。在过渡金属催化中，五价膦化合物是一类重要的配体。反应的活性及选择性与膦配体的结构及性质密切相关。高效简洁合成各种结构丰富的膦配体为反应的优化创造有利条件。

目前文献上已报道的制备方法构建带磺酰胺的含膦化合物路线如下：1. 磺酰氯与胺反应得到磺酰胺；2. 通过正丁基锂夺取芳环上的氢原子构建碳膦键。该方法操作繁琐、步骤长、合成效率低，而且受限于正丁基锂的高活性，难以得到官能团丰富的化合物，官能团兼容性不好，限制了催化剂来源。



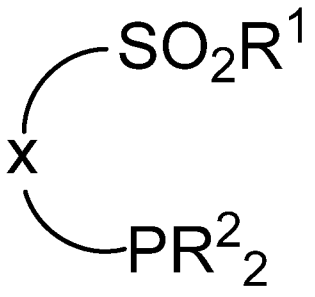
发明内容

本发明的目的是提供一种具有磺酰基官能团的有机膦化合物，其可通过含氮类亲核试剂直接与磺酰基官能团反应，构建磺酰胺类含膦化合物。

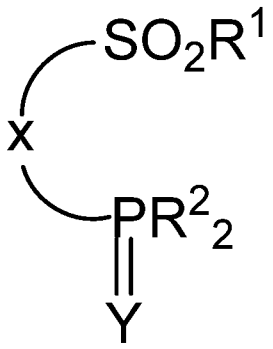
本发明的另一个目的是提供上述有机膦化合物的制备方法。

本发明还有一个目的是将上述有机膦化合物应用于构建磺酰胺类含膦化合物，提供一种便捷、经济的合成思路。

本发明的目的是这样实现的：一种具有磺酰基官能团的有机膦化合物，具有磺酰基团及含膦基团，化合物通式为：



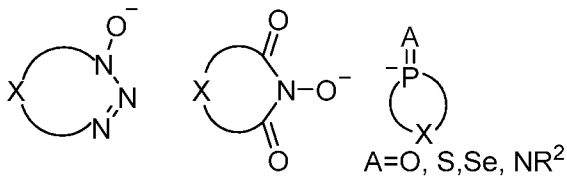
（i）



（ii）

其中：R^1选自可通过亲核取代离去的官能团；R^2可以相同或不同，独立地选自氢、卤素、羟基、氰基、羰基、取代羰基、酮基、烷基、烷氧基、芳基烷氧基、芳氧基、芳基、饱和或部分饱和的杂环基；X 选自饱和或不饱和的碳链或含杂原子碳链、芳基、饱和或部分饱和的杂环基，或是前述形式的组合体；Y 选自氮、氧、硫、硒、碲或硼烷。

所述的 R^1选自卤素基团、酸酐基团、咪唑基团、酚基团、2-硫噻唑啉基团，杂环官能团或下述结构



其中 X 选自饱和或不饱和的碳链或含杂原子碳链、芳基、饱和或部分饱和的杂环基，或是前述形式的组合体。

上述具有磺酰基官能团的有机膦化合物的制备方法，包括以下步骤：a)磺酰氯与带离去基团的试剂反应，引入 R^1官能团；b)通过亲核取代反应或偶联反应构建碳膦键，引入含膦基团。

上述具有磺酰基官能团的有机膦化合物应用于与亲核试剂进行亲核取代反应构建含

膦化合物。

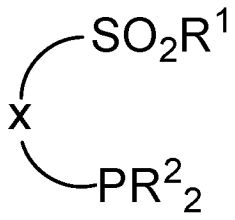
上述具有磺酰基官能团的有机膦化合物应用于制备磺酰胺类含膦化合物。

本发明的具有磺酰基官能团的有机膦化合物，可以通过与亲核试剂发生亲核反应，快捷构建配体库，为配体的设计及合成提供了良好的技术，加速反应的发现及优化。

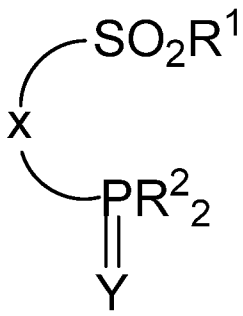
具体实施方式

本发明是一种具有磺酰基官能团的有机膦化合物，具有磺酰基团及含膦基团，而且两基团通过各种化学形式连接在一起。

化合物通式为：



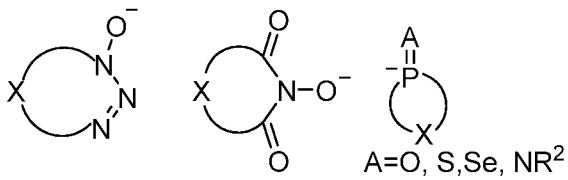
（ i ）



（ ii ）

其中：R^1 选自可通过亲核取代离去的官能团；R^2 可以相同或不同，独立地选自氢、卤素、羟基、氰基、羰基、取代羰基、酮基、烷基、烷氧基、芳基烷氧基、芳氧基、芳基、饱和或部分饱和的杂环基；X 选自饱和或不饱和的碳链或含杂原子碳链、芳基、饱和或部分饱和的杂环基，或是前述形式的组合体；Y 选自氮、氧、硫、硒、碲或硼烷。

所述的 R^1 选自卤素基团、酸酐基团、咪唑基团、酚基团、2-硫噻唑啉基团，杂环官能团及下述结构

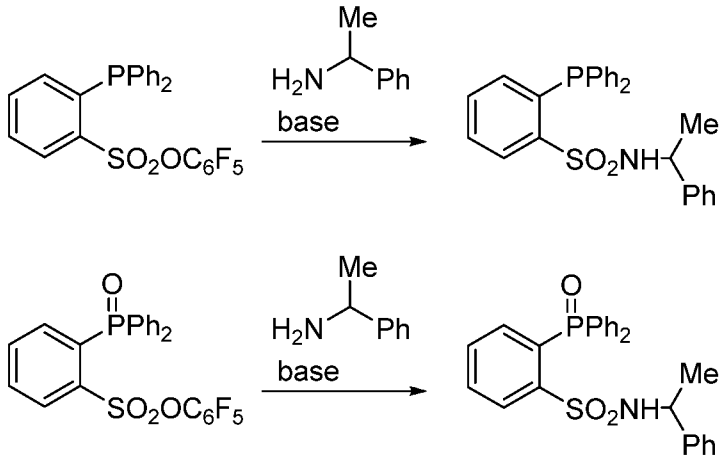


其中 X 选自饱和或不饱和的碳链或含杂原子碳链、芳基、饱和或部分饱和的杂环基，或是前述形式的组合体。

上述具有磺酰基官能团的有机膦化合物的制备方法，包括以下步骤：a)磺酰氯与带离去基团的试剂反应，引入 R^1 官能团；b)通过亲核取代反应或偶联反应构建碳膦键，引入含膦基团。

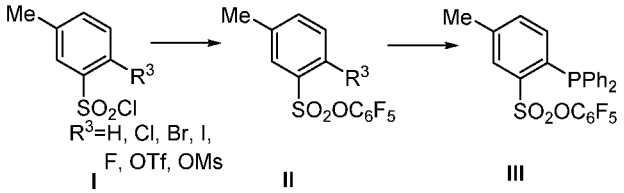
上述具有磺酰基官能团的有机膦化合物可应用于制备磺酰胺类含膦化合物。通过含氮类亲核试剂直接与磺酰基官能团反应，可构建磺酰胺类含膦化合物（如下）。该路线

反应条件温和，具有良好的官能团兼容性，为构建配体库提供了快捷途径，大大优于现有技术，得到的磺酰胺类含膦化合物可用于催化剂。优选的，所述的含氮类亲核试剂为含有-NH 或-NH_2 基团的亲核试剂。



以下结合实施例来进一步解释本发明，但具体实施例并不对本发明做任何形式的限定。

实施例 1　苯磺酰氯为原料合成化合物 III



1．2-碘-5-甲基苯磺酸五氟苯酚酯（II）(R=I)

往反应瓶中加入五氟苯酚及干燥的二氯甲烷（~0.13-1 M），并往该溶液滴加三乙胺（2-3 当量）。室温搅拌 30-120 分钟后，往该混合物滴加化合物 III 的二氯甲烷溶液（1-2 当量，0.5M）。滴加完毕后，反应在室温下继续搅拌 12-48 小时。然后加入二氯甲烷稀释，并依次用 1N aq HCl，2N aq. NaOH 和盐水洗涤有机相。所得有机相经无水硫酸钠干燥后，除去溶剂得到白色的目标产物 II，产率 85-90%。检测结果为：^{1}H NMR (400MHz, $CDCl_3$) δ: 2.41 (s, 3H), 7.20 (d, J = 8 Hz, 1H), 7.87 (s, 1H), 7.76 (t, J = 8Hz, 1H); ^{13}C NMR (100MHz, $CDCl_3$) δ: 20.91, 88.44, 132.26, 136.54, 138.50, 139.12, 139.33, 141.02, 141.67, 143.16, 143.61; ^{19}F NMR (282MHz, $CDCl_3$) δ: -160.98 (t, J = 19.8Hz, 2F), -155.09 (t, J = 21.8Hz, 1F), -149.99 (d, J = 17.8Hz, 2F).

2．2-（二苯基膦）-5-甲基苯磺酸五氟苯酚酯（III）

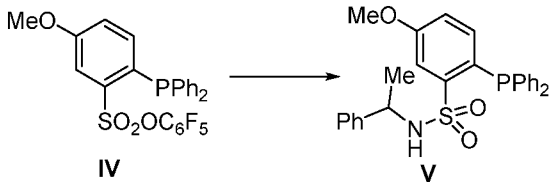
往反应瓶中加入化合物 II 及无水四氢呋喃（0.5-1M），并把该溶液冷却至零度。然后在搅拌下往该溶液加入异丙基氯化镁溶液（1.5-2 当量，1M 四氢呋喃溶液）。所得反

应混合物在零度继续搅拌 2-10 小时。接着加入二苯基氯化膦（1.2-3 当量）。随后反应在室温继续搅拌 12-48 小时。最后加入饱和氯化铵水溶液淬灭反应。

分离有机相，并用乙酸乙酯催化水相。合并有机相，并用饱和盐水洗涤，无水硫酸钠干燥。除去干燥剂及溶剂后，经柱层析纯化得到白色粉末状的目标产物，产率 60-70%。

检测结果为：^{1}H NMR (400MHz, $CDCl_3$) δ: 2.45 (s, 3H), 7.18 (d, J = 8 Hz, 1H), 7.43-7.26 (m, 11H), 7.92 (s, 1H); ^{19}F NMR (282MHz, CDCl3) δ: -161.38 (m, 2F), -155.79 (t, J = 21.9Hz, 1F), -149.94 (dd, J = 18.1, 8.6Hz, 2F); ^{31}P NMR (162MHz, $CDCl_3$) δ: -8.84.

实施例 2　化合物 IV 应用构建磺酰胺类含膦化合物 V

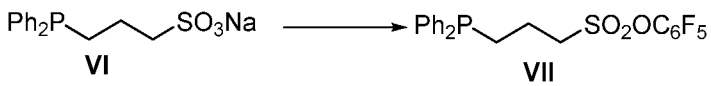


化合物 IV 的制备方法同实施例 1 中化合物 III 的合成，只是其中苯环上的甲基替换成甲氧基即可。

往 IV 的乙腈溶液(1-2M)加入三乙胺（2-4 当量）、1-苯乙胺（1-2 当量）及 4-二甲氨基吡啶（0.1-0.5 当量），然后把该混合物在搅拌 12-24 小时，反应温度为室温至回流。反应结束后，除去乙腈，所得残留物经柱层析纯化得到白色粉末状的目标产物 V。

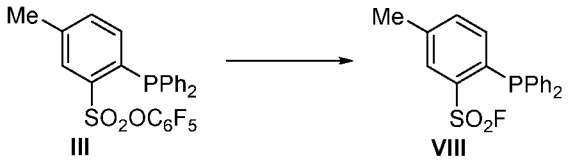
检测结果为：^{1}H NMR (400MHz, $CDCl_3$) δ:1.57 (d, J = 6.9 Hz, 3H)，3.86 (s, 3H), 4.52 (p, J = 6.8 Hz, 1H), 6.94-7.35(m, 16H), 7.60 (t, J = 3.0 Hz, 1H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl3) δ: 160.00, 146.99, 146.73, 141.97, 137.76, 136.25, 136.19, 135.75, 135.69, 133.61, 133.43, 133.24, 128.86, 128.82, 128.64, 128.54, 128.49, 128.46, 128.43, 127.60, 126.34, 125.48, 125.29, 118.02, 114.70, 114.65, 55.69, 54.41, 23.78.; ^{31}P NMR (162MHz, $CDCl_3$) δ: -14.15.

实施例 3 化合物 VII 合成



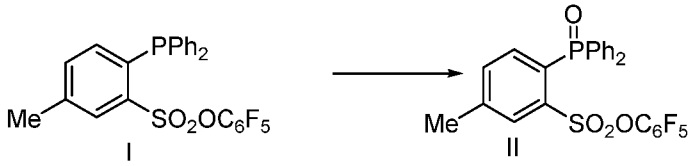
把 VI 的二氯甲烷溶液 (0.2-0.5M)冷却至零度并加入五氟苯酚（1-2 当量），所得混合物于零度反应 1-2 小时。然后往该混合物滴加 Hendrickson's Reagent（2-3 当量）。滴加完毕后，反应在室温下继续搅拌 12-48 小时。反应结束后，滤去白色固体，并除去滤液中的二氯甲烷得到粗产物。进一步经柱层析纯化得到白色的 VII，收率在 75-85%。

实施例 4 化合物 VIII 合成



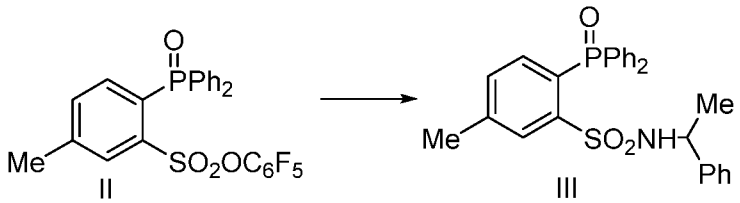
往 IV 的乙腈溶液(1-2M)加入氟化铯（2-4 当量），然后把该混合物搅拌 12-24 小时，反应温度为室温至回流。反应结束后，除去不溶物及溶剂，所得残留物经柱层析纯化得到白色粉末状的目标产物 VII,收率 70-90%。

实施例 5 2-(二苯基氧膦）-5-甲基苯磺酸五氟苯酚酯化合物 II 合成



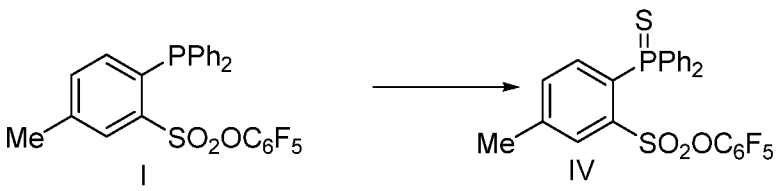
往反应瓶中加入 2-（二苯基膦）-5-甲基苯磺酸五氟苯酚酯及干燥的二氯甲烷（~0.13-1 M），并往该溶液滴加 mCPBA（2-3 当量）。室温搅拌 30-120 分钟后，将反应混合过滤除去不溶物。所得有机相经无水硫酸钠干燥后，除去溶剂得到白色的目标产物 II，产率 90-95%。

2-(二苯基氧膦）-5-甲基苯磺酸五氟苯酚酯化合物 II 用于构建磺酰胺类含膦化合物，如下：



往 II 的乙腈溶液(1-2M)加入三乙胺（2-4 当量）、1-苯乙胺（1-2 当量）及 4-二甲氨基吡啶（0.1-0.5 当量），然后把该混合物在搅拌 12-24 小时，反应温度为室温至回流。反应结束后，除去乙腈，所得残留物经柱层析纯化得到白色粉末状的目标产物 III。

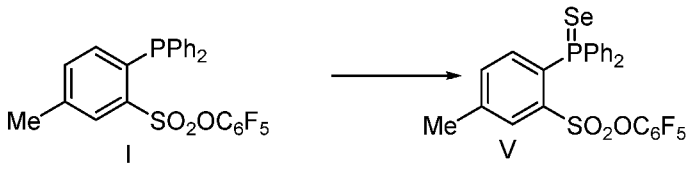
实施例 6 化合物 IV 合成



往反应瓶中加入化合物 I、硫单质及无水甲苯（0.5-1M），并把该溶液置于 60-90 度

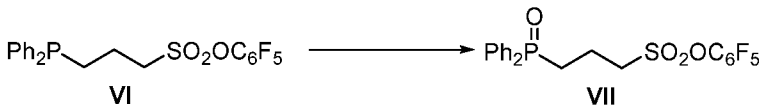
油浴反应 2-3 小时。然后把反应混合液冷却至室温，经硅藻土过滤，除去不溶物。所得滤液除去溶剂得浅黄色粉末状的目标产物 IV，产率 80-95%。

实施例 7　化合物 V 合成



往反应瓶中加入化合物 I、硒粉及无水甲苯（0.5-1M），并把该溶液于 20-30 度反应 16-24 小时。然后把反应混合液冷却至室温，经硅藻土过滤，除去不溶物。所得滤液除去溶剂得浅黄色粉末状的目标产物 V，产率 80-95%。

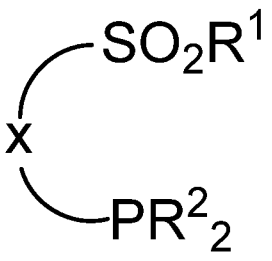
实施例 8　化合物 VII 合成



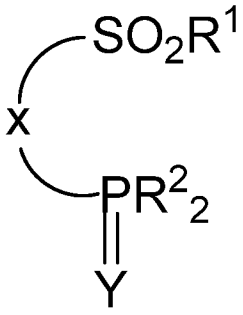
把 VI 的四氢呋喃溶液 (0.2-0.5M)冷却至零度并加入 30%双氧水溶液(1-2 当量)，所得混合物于 0-30 度反应 1-2 小时。反应结束后，除去溶剂得到浅黄色油状的 VII，收率在 75-85%。

权 利 要 求 书

1. 一种具有磺酰基官能团的有机膦化合物，具有磺酰基团及含膦基团，化合物通式为：



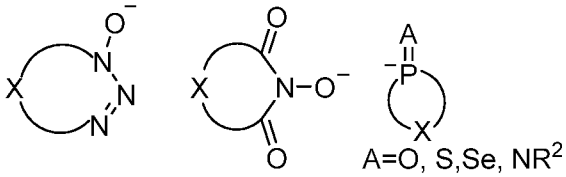
（ i ）



（ ii ）

其中：R^1选自可通过亲核取代离去的官能团；R^2可以相同或不同，独立地选自氢、卤素、羟基、氰基、羰基、取代羰基、酮基、烷基、烷氧基、芳基烷氧基、芳氧基、芳基、饱和或部分饱和的杂环基；X 选自饱和或不饱和的碳链或含杂原子碳链、芳基、饱和或部分饱和的杂环基，或是前述形式的组合体；Y 选自氮、氧、硫、硒、碲或硼烷。

2. 根据权利要求 1 所述的具有磺酰基官能团的有机膦化合物，其特征在于：所述的 R^1 选自卤素基团，酸酐基团，咪唑基团，酚基团，2-硫噻唑啉基团，杂环官能团或下述结构



其中 X 选自饱和或不饱和的碳链或含杂原子碳链、芳基、饱和或部分饱和的杂环基，或是前述形式的组合体。

3. 根据权利要求 1 所述的具有磺酰基官能团的有机膦化合物，其特征在于：所述化合物通式中的原子选自同位素形式。

4. 权利要求 1、2 或 3 所述的具有磺酰基官能团的有机膦化合物的制备方法，包括以下步骤：a)磺酰氯与带离去基团的试剂反应，引入 R^1 官能团；b)通过亲核取代反应或偶联反应构建碳膦键，引入含膦基团。

5. 权利要求 1、2 或 3 所述具有磺酰基官能团的有机膦化合物应用于与亲核试剂进行亲核取代反应构建含膦化合物。

6. 权利要求 1、2 或 3 所述具有磺酰基官能团的有机膦化合物应用于制备磺酰胺类含膦化合物。

7. 根据权利要求 6 所述具有磺酰基官能团的有机膦化合物应用于制备磺酰胺类含膦化合物，其特征在于：通过含氮类亲核试剂直接与所述有机膦化合物的磺酰基官能团反应，构建磺酰胺类含膦化合物。

8. 根据权利要求 7 所述具有磺酰基官能团的有机膦化合物应用于制备磺酰胺类含膦化合物，其特征在于：所述的含氮类亲核试剂为含有-NH 或-NH_2 基团的亲核试剂。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2019/084017

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07F 9/50(2006.01)i; C07F 9/53(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)

C07F9

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)

CNKI, CNABS, DWPI, SIPOABS, STN(CAPLUS, REGISTRY): 中山大学, 磺酰, 膦, 磷, 磺酰胺, 胺, sulfonyl, phosphine, sulfonamide, amine, 根据权利要求1的化合物的结构检索, structural search based on compound of claim 1

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 103875117 A (MITSUI CHEMICALS INC.) 18 June 2014 (2014-06-18) entire document, especially description, paragraph [0385], example compound 43, and composite example 5	1-3, 5-8
X	CN 102105485 A (NEW WORLD LABORATORIES INC.) 22 June 2011 (2011-06-22) entire document, especially description, page 34, compound 38	1-3, 5-8
X	Von K. Issleib et al. "Aminosulfonyl-alkan-phosphine" *Z. Anorg. Allg. Chem.*, No. 436, 31 December 1977 (1977-12-31), pp. 20-28, especially p. 22, compound 12	1-3, 5-8
A	CN 1243518 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY; THE UNIVERSITY OF NORTH CAROLINA AT CHAPEL HILL) 02 February 2000 (2000-02-02) entire document, especially embodiments 1, 2 and 5	1-8
A	JP 5121170 B2 (KURARAY CO., LTD.) 16 January 2013 (2013-01-16) entire document, especially description, paragraphs [0044] and [0058]	1-8

☐ 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
22 July 2019	**05 August 2019**

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2019/084017

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	103875117	A	18 June 2014	EP	2770573	A1	27 August 2014
				JP	WO2013058387	A1	02 April 2015
				EP	2770573	A4	01 July 2015
				KR	101562754	B1	22 October 2015
				CN	103875117	B	17 August 2016
				US	2014272556	A1	18 September 2014
				WO	2013058387	A1	25 April 2013
				EP	2770573	B1	26 July 2017
				KR	20140067109	A	03 June 2014
				US	9425484	B2	23 August 2016
				JP	5695209	B2	01 April 2015
CN	102105485	A	22 June 2011	US	10167313	B2	01 January 2019
				WO	2009140765	A1	26 November 2009
				AU	2009250295	A1	26 November 2009
				SG	191591	A1	31 July 2013
				JP	2017039723	A	23 February 2017
				CA	2724785	A1	26 November 2009
				EP	2288615	A1	02 March 2011
				US	2015011458	A1	08 January 2015
				IL	209407	D0	31 January 2011
				ES	2640814	T3	06 November 2017
				CA	2724785	C	07 August 2018
				US	2017114092	A1	27 April 2017
				US	8791235	B2	29 July 2014
				JP	2015110593	A	18 June 2015
				EP	2288615	B1	21 June 2017
				JP	2011524340	A	01 September 2011
				US	2011077190	A1	31 March 2011
				AU	2009250295	B2	01 May 2014
				CN	102105485	B	13 January 2016
				DK	2288615	T3	04 September 2017
				EP	2288615	A4	09 May 2012
				US	9562069	B2	07 February 2017
				JP	5995951	B2	21 September 2016
CN	1243518	A	02 February 2000	DE	69806122	D1	25 July 2002
				EP	0952998	A1	03 November 1999
				US	6232483	B1	15 May 2001
				US	6060569	A	09 May 2000
				EP	0952998	B1	19 June 2002
				AU	5915198	A	03 August 1998
				DE	69806122	T2	06 February 2003
				JP	2001508114	A	19 June 2001
				KR	20000070111	A	25 November 2000
				WO	9830610	A1	16 July 1998
JP	5121170	B2	16 January 2013	JP	2007332086	A	27 December 2007

国际检索报告

国际申请号 PCT/CN2019/084017

A. 主题的分类

C07F 9/50(2006.01)i; C07F 9/53(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)

C07F9

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））

CNKI，CNABS，DWPI，SIPOABS，STN（CAPLUS，REGISTRY） 中山大学，磺酰，膦，磷，磺酰胺，胺，sulfonyl，phosphine，sulfonamide，amine，根据权利要求1的化合物的结构检索

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 103875117 A (三井化学株式会社) 2014年 6月 18日 (2014-06-18) 全文，特别是说明书第[0385]段的例示化合物43、合成例5	1-3，5-8
X	CN 102105485 A (新世界实验室公司) 2011年 6月 22日 (2011-06-22) 全文，特别是说明书第34页的化合物38	1-3，5-8
X	Von K. Issleib等. "aminosulfonyl-alkan-phosphine" Z. anorg. allg. Chem.，第436期，1977年 12月 31日 (1977-12-31)， 第20-28页，特别是第22页化合物12	1-3，5-8
A	CN 1243518 A (纳幕尔杜邦公司 北卡罗来纳一查佩尔山大学) 2000年 2月 2日 (2000-02-02) 全文，特别是实施例1-2，5	1-8
A	JP 5121170 B2 (KURARAY CO LTD) 2013年 1月 16日 (2013-01-16) 全文，特别是说明书第[0044]、[0058]段	1-8

☐ 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
2019年 7月 22日	2019年 8月 5日

ISA/CN的名称和邮寄地址	受权官员
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	马进
传真号 (86-10)62019451	电话号码 86-(010)-62084479

表 PCT/ISA/210 (第2页) (2015年1月)

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2019/084017

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	103875117	A	2014年 6月 18日	EP	2770573	A1	2014年 8月 27日
				JP	WO2013058387	A1	2015年 4月 2日
				EP	2770573	A4	2015年 7月 1日
				KR	101562754	B1	2015年 10月 22日
				CN	103875117	B	2016年 8月 17日
				US	2014272556	A1	2014年 9月 18日
				WO	2013058387	A1	2013年 4月 25日
				EP	2770573	B1	2017年 7月 26日
				KR	20140067109	A	2014年 6月 3日
				US	9425484	B2	2016年 8月 23日
				JP	5695209	B2	2015年 4月 1日
CN	102105485	A	2011年 6月 22日	US	10167313	B2	2019年 1月 1日
				WO	2009140765	A1	2009年 11月 26日
				AU	2009250295	A1	2009年 11月 26日
				SG	191591	A1	2013年 7月 31日
				JP	2017039723	A	2017年 2月 23日
				CA	2724785	A1	2009年 11月 26日
				EP	2288615	A1	2011年 3月 2日
				US	2015011458	A1	2015年 1月 8日
				IL	209407	D0	2011年 1月 31日
				ES	2640814	T3	2017年 11月 6日
				CA	2724785	C	2018年 8月 7日
				US	2017114092	A1	2017年 4月 27日
				US	8791235	B2	2014年 7月 29日
				JP	2015110593	A	2015年 6月 18日
				EP	2288615	B1	2017年 6月 21日
				JP	2011524340	A	2011年 9月 1日
				US	2011077190	A1	2011年 3月 31日
				AU	2009250295	B2	2014年 5月 1日
				CN	102105485	B	2016年 1月 13日
				DK	2288615	T3	2017年 9月 4日
				EP	2288615	A4	2012年 5月 9日
				US	9562069	B2	2017年 2月 7日
				JP	5995951	B2	2016年 9月 21日
CN	1243518	A	2000年 2月 2日	DE	69806122	D1	2002年 7月 25日
				EP	0952998	A1	1999年 11月 3日
				US	6232483	B1	2001年 5月 15日
				US	6060569	A	2000年 5月 9日
				EP	0952998	B1	2002年 6月 19日
				AU	5915198	A	1998年 8月 3日
				DE	69806122	T2	2003年 2月 6日
				JP	2001508114	A	2001年 6月 19日
				KR	20000070111	A	2000年 11月 25日
				WO	9830610	A1	1998年 7月 16日
JP	5121170	B2	2013年 1月 16日	JP	2007332086	A	2007年 12月 27日