

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

C07F 1/02

# [12] 发明专利申请公开说明书

C07F 9/50 B01J 31/24

C08G 67/02 C07F 9/46

C07F 9/28 C07F 9/54

[21] 申请号 99809327.0

[43]公开日 2001年9月5日

[11]公开号 CN 1311791A

[22]申请日 1999.8.3 [21]申请号 99809327.0

[30]优先权

[32]1998.8.5 [33]EP [31]98306254.8

[32]1998.10.23 [33]EP [31]98203587.5

[86]国际申请 PCT/EP99/05748 1999.8.3

[87]国际公布 WO00/08030 英 2000.2.17

[85]进入国家阶段日期 2001.2.5

[71]申请人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

[72]发明人 W·艾兰博格 R·范金克尔

A·W·范德梅德 J·德维斯

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事  
务所

代理人 林柏楠

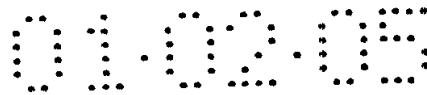
权利要求书6页 说明书33页 附图页数0页

[54]发明名称 有机锂和有机磷衍生物的制备

[57]摘要

本发明涉及制备磷化合物  $R_2P-X-PR_2$ 、 $R_2P-M$ 、 $R_2P-L$  和  $R_3P$  以及新阳离子  $R_2P^+(L)-X-P^+(L)R_2$  的方法,其中 R 代表任选被取代的烃基,X 代表桥接基团,L 代表离去基团,M 代表碱金属原子。本发明还涉及由化合物  $R-H$  制备化合物  $R_2P-L$  的方法,其中通过新方法制备化合物  $R-L_1$ , 然后使其与化合物  $Hal_2P-L$  反应。化合物  $R_2P-X-PR_2$  是一种配位体,适用于制备用于共聚一氧化碳和烯键式不饱和化合物的催化剂。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4



## 权利要求书

1. 一种用通式 (VI) 化合物锂化通式 (V) 化合物的方法:



其中  $R^1$  代表被以下基团所取代的芳基, 这些基团包括烷氧基、芳氧基、二烷基氨基、二烷基氨基烷基、二烷基酰氨基、烷氧基烷氧基、烷硫基、烷基磺酰基、二烷基酰氨基磺酰基, 烷基磺酸盐或锂化羟基,



其中  $Q$  代表烷基、环烷基、芳烷基或芳基, 该方法在一种溶剂中进行, 该溶剂含有通式 (VII) 的醚化合物:



其中每个  $E^1$  和  $E^2$  独立地代表任选被取代的烷基或任选被取代的芳基, 且在大气压下具有至少  $40^\circ\text{C}$  的沸点。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其中  $R^1$  代表被烷氧基或芳氧基取代的苯基。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中  $E^1$  代表在 2-位被极性基团取代的  $C_{1-12}$  烷基或苯基,  $E^2$  代表  $C_{1-12}$  烷基。

4. 根据权利要求 3 的方法, 其中  $E^1$  代表  $C_{1-4}$  烷基,  $E^2$  代表支化  $C_{3-6}$  烷基。

5. 一种由通式 (V) 化合物通过权利要求 1-4 中任一项的方法, 然后通过所得化合物  $R^1-Li$  与三氯化磷的反应来制备通式 (II) 化合物的方法:



其中  $R^1$  如权利要求 1 或 2 中所定义, 其中优选不分离化合物  $R^1-Li$ , 且该方法在一种溶剂中进行, 该溶剂含有通式 (VII) 的醚化合物:



其中  $E^1$  和  $E^2$  如权利要求 1、3 或 4 中任一项所定义。

6. 一种通过通式 (III) 化合物与通式 (VIII) 化合物的反应来

制备通式 (IV) 化合物的方法:



该反应在含有通式 (VII) 醚化合物的溶剂中进行:

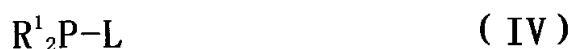


其中  $R^1$  如权利要求 1 或 2 中所定义,  $E^1$  和  $E^2$  如权利要求 1、3 或 4 中所定义, L 代表离去基团, Hal 代表卤原子。

7. 根据权利要求 6 的方法, 其中 L 代表式  $-NR''_2$  的基团, 其中每个基团  $R''$  代表烷基或基团  $R''$  一起构成亚烷基链。

8. 根据权利要求 6 的方法, 其中 L 代表式  $-ZR''$  的基团, 其中 Z 代表氧或硫原子,  $R''$  代表烷基。

9. 一种通过权利要求 1-4 任一项的方法、然后通过权利要求 6-8 任一项的方法由通式 (V) 化合物制备通式 (IV) 化合物的方法

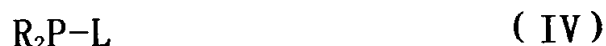


10. 一种通过通式 (IV) 化合物与碱金属 M 的反应来制备通式 (IX) 化合物的方法:



其中 R 是任选被取代的烃基, L 如权利要求 6-8 中任一项所定义, 但不包括化合物  $R_2P-L$  是烷基二苯基膦和化合物  $R_2P-M$  是  $Ph_2P-Na$  或  $Ph_2P-K$  的方法。

11. 一种通过通式 (IV) 化合物与碱金属 M 在不超过  $60^\circ C$  的温度下反应来制备通式 (IX) 化合物的方法:



其中 R 是任选被取代的烃基, L 如权利要求 6-8 中任一项所定义。

12. 一种通过通式 (IV) 化合物与碱金属 M 的反应来制备通式 (IX)

化合物的方法:



其中 R 是任选被取代的烃基, L 如权利要求 7 所定义。

13. 一种通过通式 (IV) 化合物与碱金属 M 的反应来制备通式 (IX) 化合物的方法:



其中 R 是任选被取代的烃基, L 如权利要求 6-8 中任一项所定义, 其中碱金属 M 是锂。

14. 一种通过权利要求 6-8 中任一项的方法、然后通过权利要求 10-13 中任一项的方法由通式 (III) 化合物制备通式 (IX) 化合物的方法:



15. 一种通过权利要求 9 的方法、然后通过权利要求 10-13 中任一项的方法由通式 (V) 化合物制备通式 (IX) 化合物的方法:



16. 一种通过通式  $R_2P-M$  (IX) 和  $Hal-X-Hal$  (X) 化合物之间的反应来制备通式 (I) 化合物的方法,



其中 R 是任选被取代的烃基, X 是二价桥接基团, M 是碱金属原子, Hal 是卤原子, 但不包括使化合物  $Ph_2P-Na$  或  $Ph_2P-K$  与化合物  $C1-(CH_2)_m-C1$  (其中 m 是 1-5) 反应的方法。

17. 根据权利要求 16 的方法, 其中 X 代表 2-取代或 2, 2-二取代的丙烷桥, 或每个取代基是  $C_{1-4}$  烷基。

18. 根据权利要求 16 或 17 的方法, 其中 M 是锂, 且该反应在极性非质子溶剂的存在下进行。

19. 一种通过权利要求 10-13 中任一项的方法、然后通过权利要求 16-18 中任一项的方法由通式 (IV) 化合物制备通式 (I) 化合物的方法,



其中 R 如权利要求 16 中所定义, X 如权利要求 16 或 17 中所定义, L 如权利要求 6-8 中任一项中所定义, 该方法优选在不分离中间体化合物  $R^2P-M$  的情况下进行。

20. 一种通过权利要求 6-8 中任一项的方法、然后通过权利要求 19 的方法由通式 (III) 化合物制备通式 (I) 化合物的方法,



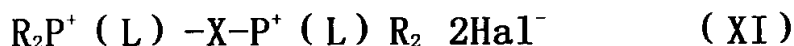
其中 X 如权利要求 16 中所定义,  $R^1$  如权利要求 1 或 2 中所定义。

21. 一种通过权利要求 9 的方法、然后通过权利要求 19 的方法由通式 (V) 化合物制备通式 (I) 化合物的方法,



其中 X 如权利要求 16 中所定义,  $R^1$  如权利要求 1 或 2 中所定义。

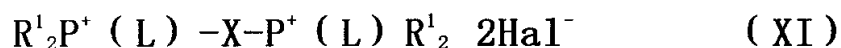
22. 一种通过通式 (IV) 化合物与通式 (X) 化合物的反应来制备通式 (XI) 化合物的方法,



其中 R 是任选被取代的烷基, X 如权利要求 16 中所定义, Hal 是卤原子, L 是如权利要求 7 中所定义的离去基团。

23. 根据权利要求 22 的方法, 该方法在高温下在极性非质子溶剂的存在下进行。

24. 一种通过权利要求 7 的方法、随后通过权利要求 22 或 23 的方法由通式 (III) 化合物制备通式 (XI) 化合物的方法,



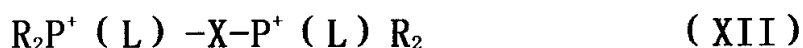
其中 L、X 和 HaI 如权利要求 22 中所定义，R<sup>1</sup> 如权利要求 1 或 2 中所定义。

25. 一种通过权利要求 1-4 中任一项的方法、随后通过权利要求 24 的方法由通式 (V) 化合物制备通式 (XI) 化合物的方法，



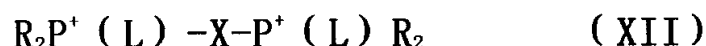
其中 L、X 和 HaI 如权利要求 22 中所定义，R<sup>1</sup> 如权利要求 1 或 2 中所定义。

26. 一种含有通式 (XII) 阳离子的化合物，



其中 R、X 和 L 如权利要求 22 中所定义。

27. 一种通过还原通式 (XII) 阳离子来制备通式 (I) 化合物的方法，



其中 R、L、X 和 HaI 如权利要求 22 中所定义。

28. 根据权利要求 27 的方法，其中该方法用还原剂在非质子溶剂的存在下在不超过 60°C 的温度下进行，其中该还原剂是碱金属铝四氢化物或一种化合物，该化合物可视为其衍生物，其中用相同或不同的基团 -OR<sup>2</sup> 替代一个、两个或三个氢原子，R<sup>2</sup> 是烷基。

29. 一种通过权利要求 22 或 23 的方法、随后通过权利要求 27 或 28 的方法由通式 (IV) 化合物制备通式 (I) 化合物的方法，



其中 R、X 和 L 如权利要求 22 中所定义。

30. 一种通过权利要求 7 的方法、随后通过权利要求 29 的方法由通式 (III) 化合物制备通式 (I) 化合物的方法，



其中 X 如权利要求 22 中所定义,  $R^1$  如权利要求 1 或 2 中所定义。

31. 一种通过权利要求 1-4 中任一项的方法、随后通过权利要求 30 的方法由通式 (V) 化合物制备通式 (I) 化合物的方法,



其中 X 如权利要求 22 中所定义,  $R^1$  如权利要求 1 或 2 中所定义。

32. 一种通过权利要求 1-25 和权利要求 27-31 中任一项方法所制备的产物。

33. 一种含有 VIII 族金属和配位体的催化剂组合物, 其中该配位体是通式 (I) 的磷化合物,



其中 R 是任选被取代的烷基, 或是如权利要求 1 或 2 中所定义的基团  $R^1$ , X 如权利要求 16 或 17 中所定义, 该磷化合物通过权利要求 16-21 或 27-31 中任一项的方法来制备。

34. 一种在根据权利要求 33 的催化剂组合物存在下使一氧化碳与烯键式不饱和化合物共聚的方法。

35. 一种根据权利要求 34 的方法制备的共聚物。



## 说明书

### 有机锂和有机磷衍生物的制备

本发明涉及制备含磷化合物的方法；涉及新的含磷化合物本身；涉及用于上述方法的锂化合物化合物的制备方法；涉及通过上述方法制备的含磷化合物在聚合催化剂组合物制备中的用途；涉及所述催化剂组合物在聚合物制备中的用途；并涉及由此制备的聚合物。

尽管不是唯一的，但本发明特别涉及在催化剂组合物制备中有用的含磷化合物的制备方法，其中该催化剂化合物促进一氧化碳与烯键式不饱和化合物的共聚反应，以制备线型交替共聚物。

这种共聚物和催化剂组合物例如 EP-A-121965 和 EP-A-248483 所述。为将本发明设定在制备这些共聚物的内容之内，现在将描述催化剂、组合物和相关的制备方法，但应该注意的是，下文所述的本发明的许多化合物和方法在其它方面中也有用。

广义上，这种催化剂组合物含有 VIII 族（现在通常命名为 8、9 或 10 族）金属。适用于这种催化剂组合物的 VIII 族金属的例子是镍和钴。但是，VIII 族金属优选是 VIII 族贵金属，其中最优选钯。

这种组合物的 VIII 族金属通常用作阳离子种。作为 VIII 族金属阳离子的来源，方便地使用 VIII 族金属盐。合适的盐包括无机酸的盐，无机酸例如硫酸、硝酸、磷酸、高氯酸和磺酸；和有机盐，例如乙酰丙酮化物。优选使用羧酸盐，例如含最多 8 个碳原子的羧酸，如乙酸、三氟乙酸、三氯乙酸、丙酸和柠檬酸。乙酸钯(II)和三氟乙酸钯(II)代表特别优选的钯阳离子源。另一种合适的 VIII 族金属阳离子源是 VIII 族金属在其零价态的化合物。

这种催化剂组合物作为另外组分，优选基于一种配位体，它与 VIII 族金属形成配合物。看来在一个配位体分子中存在两个配位中心，这显著有助于催化剂活性。因此优选使用含有至少两个配位基的配位体，其中该配位基能与 VIII 族金属配位。尽管较不优选，但也可能使用单

齿配位体, 即, 一种含有能与 VIII 族金属配位的单齿配位基的化合物, 特别是磷的配位基。合适地使用含有含两个磷、氮或硫的配位基的双齿配位体。还可能使用混合的双齿配位体, 例如 1-二苯基膦基-3-乙基硫代丙烷。

用于该催化剂组合物的优选双齿配位体可由下面的通式表示:



在该式中,  $M^1$  和  $M^2$  独立地代表磷、氮、砷或锑原子, 每个基团 R 独立地代表任选被取代的烃基, 特别是含有最多 10 个碳原子的烃基, X 代表二价桥接基团。

在式 (I) 的配位体中, 每个基团 R 可独立地代表任选被取代的烷基、芳基、芳烷基或环烷基。

芳基 R 优选是苯基。

通常, 除在本说明书中另有说明以外, 较大基团的任何烷基或烷基部分可以是直链或支化的, 并可适当地含有 1-10 个、优选 1-6 个和最优选 1-4 个碳原子, 合适的例子是甲基、乙基和丙基。通常, 除在本说明书中另有说明以外, 任何环烷基可以是单环或多环的, 并可含有 3-15 个、优选 3-12 个、最优选 3-8 个碳原子, 例如环己基。

通常, 除在本说明书中另有说明以外, 对于较大基团内的芳基或芳基部分的优选取代基包括卤素, 特别是氟、氯和溴原子, 和硝基、氰基、羟基、烷基、卤代烷基、卤代烷氧基、烷氧基烷基、芳氧基、烷氧基、烷氧基烷氧基、氨基、单和二烷基氨基、氨基烷基、单和二烷基氨基烷基、酰氨基、和单和二烷基酰氨基。

通常, 除在本说明书中另有说明以外, 任何被取代的芳基可适当地被 1-3 个取代基、优选被 1 个取代基所取代。

通常, 除在本说明书中另有说明以外, 对于较大基团内的烷基或环烷基的优选取代基、或烷基或环烷基部分的优选取代基包括卤素, 特别是氟、氯或溴原子, 和硝基、氰基、羟基、烷氧基、卤代烷氧基、烷氧基羰基、和氨基、和单和二烷基氨基。

优选, 烃基 R 带有极性部分。合适的极性部分包括卤原子, 特别

是氟和氯；卤代烷氧基；烷氧基，例如甲氧基和乙氧基；氨基；单和二烷基氨基，例如甲基氨基、二甲基氨基和二乙基氨基；氨基烷基、单和二烷基氨基烷基、酰氨基、单和二烷基酰氨基、烷氧基烷氧基、烷硫基、烷基磺酰基、二烷基氨基磺酰基、烷基磺酸盐、锂-氧、芳氧基，例如酚氧基和磺酸盐（ $-\text{SO}_3\text{M}$ ，其中 M 是 Li、Na、K 或 H）。

优选至少一个基团 R 代表芳族基团，特别是极性取代的芳族基团。

优选式 (I) 配位体中的一个或多个基团 R 代表芳基，优选苯基，在  $\text{M}^1$  或  $\text{M}^2$  的邻位被极性部分所取代，该极性部分优选烷氧基，特别是甲氧基，或芳氧基，特别是酚氧基。

优选附着于原子  $\text{M}^1$  上的至少一个基团 R 和附着于原子  $\text{M}^2$  上的至少一个基团 R 如上定义，根据上述三段中给出的任何定义。优选全部四个基团 R 如上定义，根据上述段中给出的任何定义。

优选全部基团 R 是相同的。在特别优选的配位体中，每个基团 R 是 2-甲氧基苯基（下文中称为 2-茴香基）。在另一个优选的配位体中，每个基团 R 是 2-苯氧基苯基。

在式 (I) 的配位体中，X 优选代表含有至少 1 个桥接原子、优选含有 2-4 个桥接原子的二价桥接基团。桥接原子可选自 C、N、O、Si 和 S 原子。优选 X 是含有至少一个碳原子的有机桥接基团。更优选 X 是含有 2-4 个桥接原子的有机桥接基团，至少其中两个是碳原子。这种基团 R 的例子是  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{n-Pr})-\text{CH}_2$  和  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{n-Bu})-\text{CH}_2$ 。

在式 (I) 的配位体中， $\text{M}^1$  和  $\text{M}^2$  优选代表磷原子，并涉及本发明特定方面的这种配位体的制备。

所述双齿配位体的用量可显著变化，但通常取决于催化剂组合物中 VIII 族金属的含量。所述含磷双齿配位体的优选用量在 0.5-8 摩尔/每克 VIII 族金属原子的范围内，更优选在 0.5-2 摩尔/每克 VIII 族金属原子的范围内。

这种含有 VIII 族金属的催化剂组合物可基于另一种其它组分，它在共聚中用作阴离子源，其中阴离子在共聚条件下与 VIII 族金属不配位或只是弱配位。这种组分通常是例如质子酸、质子酸的盐、路易斯酸、通过组合路易斯酸和质子酸获得的酸、和衍生自这种组合的盐。合适的是强质子酸及其盐，其中当于 18℃ 在水溶液中检测时，强质子酸的具体 pKa 小于 6，更特别是小于 4，优选小于 2。合适的质子酸的例子是上述酸，它还可以组成 VIII 族盐，例如高氯酸和三氟乙酸。合适的质子酸盐是例如钴和镍盐。其它合适的质子酸是硼酸和 1, 2-二醇、邻苯二酚或水杨酸的加合物。也可使用这些加合物的盐。合适的路易斯酸是例如  $\text{BF}_3$ 、 $\text{AlF}_3$ 、 $\text{AsF}_5$  和  $\text{Sn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ，以及烃基硼烷，例如三苯基硼烷、三(全氟苯基)硼烷和三[双-3, 5-(三氟甲基)苯基]硼烷。可与路易斯酸组合的质子酸是例如磺酸和氢卤酸，特别是 HF。路易斯酸与质子酸的合适组合是四氟硼酸 ( $\text{HBF}_4$ )。在共聚中用作阴离子(阴离子与 VIII 族金属不配位或只是弱配位)源的其它化合物是含有一种或多种烃基硼酸盐阴离子或碳硼酸盐阴离子的盐，例如四[双-3, 5-(三氟甲基)苯基]硼酸钠、四(全氟苯基)硼酸锂和碳硼酸钴 ( $\text{Co}(\text{B}_{11}\text{CH}_{12})_2$ )。在本文中可提及的其它化合物是铝氧烷，特别是甲基铝氧烷和叔丁基铝氧烷。

在共聚中用作阴离子(阴离子与 VIII 族金属不配位或只是弱配位)源的其它组分的用量优选选自 0.1-50 当量/克 VIII 族金属原子的范围，特别是 0.5-25 当量/克 VIII 族金属原子的范围。但是，铝氧烷的用量可以使铝对 VIII 族金属的摩尔比在 4000:1 至 10:1 的范围内，优选 2000:1 至 100:1。

该催化剂组合物在本发明的所述共聚中的用量可在宽限度内变化。建议的催化剂组合物量在  $10^{-8}$  至  $10^{-2}$  的范围内，以每克 VIII 族金属原子每摩尔将与一氧化碳共聚的烯键式不饱和化合物计算。优选量在相同的基础上在  $10^{-7}$  至  $10^{-3}$  的范围内。

可在所述共聚方法中用作单体的烯键式不饱和化合物包括只由碳和氢组成的化合物以及另外含有杂原子的化合物，例如不饱和酯、醚

和酰胺。不饱和烃类是优选的。合适的烯烃单体的例子是低级烯烃，例如乙烯、丙烯和丁烯-1；环烯烃，例如环戊烯；芳族化合物，例如苯乙烯和 $\alpha$ -甲基苯乙烯；和乙烯基酯类，例如乙酸乙烯酯和丙酸乙烯酯。最优选乙烯以及乙烯与其它烯键式不饱和化合物的混合物，其中其它烯键式不饱和化合物特别是 $\alpha$ -烯烃，例如丙烯或丁烯-1。本文中使用的术语“低级”有机化合物指含有最多6个碳原子的有机化合物。

通常，一氧化碳对用作单体的烯键式不饱和化合物的摩尔比选自1:5至5:1的范围。优选该摩尔比在1:2至2:1的范围内，最优选基本上等摩尔比。

使用上述催化剂组合物的所述共聚方法可在液体稀释剂的存在下进行，但也可在气相方法中进行。如果在液体稀释剂的存在下进行该方法，优选使用这样的液体稀释剂，其中要制备的共聚物在该液体稀释剂中形成悬浮液，在这种情况下，可选择溶解或基本上不溶解共聚物的稀释剂。液体稀释剂的例子是酮类（例如丙酮）、氯化烃类（例如氯仿或二氯甲烷）、芳族化合物（例如甲苯、苯、氯苯），和优选质子稀释剂，例如低级醇类（例如甲醇和乙醇）。也可使用液体稀释剂的混合物，例如质子稀释剂可含有非质子稀释剂。

当所述共聚方法作为气相方法进行时，通常为了促进将催化剂组合物引入反应器中，优选使用载附于固体载体上的催化剂体系。

合适的载体材料可以是无机的，例如二氧化硅、氧化铝或活性碳，或有机的，例如纤维素或葡萄糖。另外，聚合物材料可用作载体，例如聚乙烯、聚丙烯，或特别是一氧化碳与烯键式不饱和化合物的共聚物，例如一氧化碳与乙烯、或一氧化碳与乙烯和丙烯或丁烯-1的线型交替共聚物。

用催化剂体系的溶液在合适的液体中方便地浸渍载体。应该理解的是，液体的用量是较小的，以便在共聚方法的引发阶段之前或期间容易地除去任何过量的液体。另一方面，已观察到，在共聚期间加入少量的液体对催化剂的失活速率有推迟作用，液体的用量如此小，以致气相在聚合期间是连续相。液体量特别选自20-80重量%，更特别是

40-60 重量%，该量足以在聚合条件下使气相饱和。极性液体是优选的，例如低级醇类，例如甲醇和乙醇；低级醚类，例如二乙基醚、四氢呋喃或二甘醇的二甲基醚（二甘醇二甲醚）；和低级酮类，例如丙酮和甲乙酮。

该 VIII 族金属催化剂组合物在所述共聚方法中的性能可通过引入有机氧化剂来改进，例如氢醌或芳族硝基化合物。优选的氧化剂是氢醌，选自苯并氢醌、萘醌和蒽醌。当该方法作为气相方法进行时，氧化剂的用量有利地在 1-50 摩尔/克 VIII 族金属原子的范围内，优选在 1-20 摩尔/克 VIII 族金属原子的范围内。

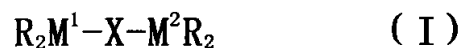
所述共聚方法通常在 20-200℃ 的温度下进行，优选在 30-150℃ 的范围内，通常在 0.2-20 兆帕的压力下进行，优选 1-10 兆帕的压力。

通过任何合适的常用技术可从所述聚合混合物中回收共聚物。

如此获得的共聚物通常具有在 0.1-5 分升/克范围内的有限粘度值，特别是 0.5-3 分升/克，该粘度值基于在 35℃ 下检测共聚物的六氟异丙醇溶液的粘度。

如此获得的共聚物特别适合作为热塑性塑料，用于纤维、薄膜或片材，或用于注塑、压塑和吹制用途。该共聚物可用于汽车工业、用于生产食品和饮料的包装材料和用于各种家庭用品。

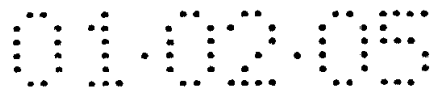
如上所述，在特定方面中，本发明涉及通式 (I) 二膦配位体的制备：



其中  $M^1$  和  $M^2$  都代表磷原子，R 和 X 如上定义。

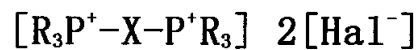
广义上，已提出两种路线来制备二膦配位体 (I)。两种方法都从三膦化合物  $R_3P$  (II) 开始，它通过例如锂化化合物  $R-Li$  (III) 与三氯化磷 ( $PCl_3$ ) 的反应来制备。两个化合物  $R_3P$  通过 -X- 键偶联在一起。显然，在从两个分子  $R_3P$  制备分子  $R_2P-X-PR_2$  中除去两个基团 R。经济上不利的是化合物  $R-Li$  的摩尔量必须对二膦配位体 (I) 中相应的茴香基的摩尔量至少过量 50%。

用于获得二膦配位体 (I) 的第一种现有技术路线如 EP-A-286196、



EP-A-290075 和 EP-A-294000 所述，其中原料是三磷化合物  $R_3P$  (II)。使三磷化合物  $R_3P$  与金属钠在液氨的存在下反应，以制备通式为  $R_2P-Na^+$  的化合物（失去一个基团 R），然后将该化合物与二卤化合物  $Hal-X-Hal$  反应，以提供二磷配位体。除不能有效地失去基团 R 以外，该方法的主要缺点源于需要使用液氨，这带来附加的处理和循环操作的困难。

用于获得二磷配位体 (I) 的第二种现有技术路线如 EP-A-364046 所述，其中原料是三磷化合物  $R_3P$  (II)。使三磷化合物  $R_3P$  与二卤化合物  $Hal-X-Hal$  反应，以制备通式为



的二磷盐，该盐被碱金属四氢化物或其衍生物所还原，以制备二磷配位体。除不能有效地失去基团 R 以外，该方法的缺点包括这一事实，即，该方法虽然对 -X- 基团为聚亚甲基的二磷配位体十分有效，但是对制备含有取代亚烷基 -X- 基团的二磷配位体的效果较小。

希望发现制备二磷配位体 (I) 的有效方法，且不损失 R 基团，更希望全部、或即使部分克服与上述两种现有技术方法相关的其它缺点。

还希望发现生产化合物  $R_3P$  的改进方法，因为这些路线仍然需要这种中间体。

我们现在已设计使用通式为  $R_2P-L$  (IV) 的化合物的方法，其中 L 是离去基团。本发明涉及在该方法中使用化合物  $R_2P-L$  来获得二磷配位体 (I)；并涉及通过化合物  $R-Li$  来制备化合物  $R_2P-L$ ，其中  $R-Li$  化合物本身可通过新方法来制备，该新方法构成本发明的另一方面。另外，我们已设计了制备化合物  $R_3P$  的改进方法，其中该改进方法可通过由所述新方法制备的  $R-Li$  化合物来有利地进行。

在详述这些方法中，我们将常用到已介绍的变量 R、X、L 和 Hal，和将在下文中描述的变量 Q、 $E^1$ 、 $E^2$ 、Z、 $R^1$  和  $R^2$ 。这些变量可在任何广义上定义，或用于任何补充定义上，除非我们另有说明，例如定义用于特定的化合物或所述的方法。

现在我们将描述本发明的各方面，来形成化合物  $R^1_2P-L$  (IV)，其

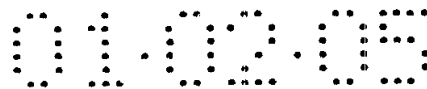
中  $R^1$  如上定义。

第一方面涉及化合物  $R^1-Li$  的制备。在该方面中（和其它涉及  $R^1$  而不是  $R$  的情况下）， $R^1$  是芳基，被一种能促进在其邻位进行锂化的取代基所取代。因此， $R^1$  优选是芳基，特别是苯基，被以下取代基取代的基团，这些取代基包括烷氧基、芳氧基、二烷基氨基、二烷基氨基烷基、二烷基酰氨基、烷氧基烷氧基、烷硫基、烷基磺酰基 ( $-SO_2R^a$ )、二烷基氨基磺酰基 ( $-SO_2NR^a_2$ )、烷基磺酸基 ( $-SO_2OR^a$ )、磺酸盐基 ( $-SO_3M$ ，其中  $M$  是  $Li$ 、 $Na$ 、 $K$  或  $H$ ) 或锂化羟基 ( $-OLi$ )。在所有情况下，优选的取代基是烷氧基，特别是甲氧基，或芳氧基，特别是苯氧基。优选基团  $R^1$  是单取代的。

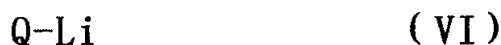
制备化合物  $R^1-Li$  的传统路线是通过化合物  $R^1-Br$  和正丁基锂来制备。但是，该方法很昂贵，至少当起始化合物是优选的化合物 2-溴茴香醚时是这样的。

希望通过相应化合物  $R^1-H$  的直接锂化来制备所需的化合物  $R^1-Li$ 。该方法是公知的，且适于实验室步骤，但由于许多原因而不太适于大规模工艺。首先，锂化在建议的烃类溶剂中是缓慢的，例如己烷；甚至在高温下也需要数天的反应时间。第二，在本文建议的醚类溶剂，例如二乙醚和四氢呋喃 (THF) 中，反应速率较高（例如在二乙醚中于室温下 24 小时后的转化率通常为 50%），但是因为正丁基锂对醚的反应活性而通常不需要高的反应温度，且在二乙醚的情况下，其沸点低。另外，水性操作在 THF 的情况下较复杂，在任何情况下报告生成不期望的副产物（有机化学方法 (Houben-Weyl)，第 4 版，XIII/1 卷，Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1970, 14-20 页）。在我们已进行的实验中，我们还发现这看来是正确的。第三，当建议用改性剂例如  $N,N,N',N'$ -四甲基乙二胺 (TMEDA) 来提高锂化速率时，其用量对正丁基锂的摩尔比通常为 1:1，且通常需要大量的水和/或其它溶剂，以将其从最终产物中除去。

根据本发明的第一方面，提供用通式 (VI) 化合物锂化通式 (V) 化合物的方法：



其中  $R^1$  如上定义,



其中  $Q$  代表烷基、环烷基、芳烷基或芳基, 该方法在一种溶剂中进行, 该溶剂含有通式 (VII) 的醚化合物:



其中每个  $E^1$  和  $E^2$  独立地代表任选被取代的烷基或任选被取代的芳基, 且在大气压下具有至少  $40^\circ\text{C}$  的沸点。

该方法适当地在高温下进行, 优选在  $40^\circ\text{C}$  至体系的回流温度的范围内。更优选该方法在回流下进行。

在本发明的上下文中, 术语“大气压”指 76 厘米汞柱的压力。回流温度指在大气压下检测。

在化合物  $Q-Li$  中的符号  $Q$  合适地代表  $C_{1-8}$  烷基 (优选直链) 或  $C_{3-8}$  环烷基, 例如甲基、正己基、环己基或特别是正丁基。化合物  $Q-Li$  通常在载体溶剂中从供应商处获得, 其中该载体溶剂不是通式  $E^1-O-E^2$ 。载体溶剂通常是烷烃或环烷烃, 例如  $C_{4-12}$  烷烃或  $C_{3-8}$  环烷烃, 其中最常用的是己烷。因此, 锂化反应合适地在助溶剂中进行, 该助溶剂含有化合物  $E^1-O-E^2$  和载体溶剂, 其中在载体溶剂中提供化合物  $Q-Li$ 。

在化合物  $E^1-O-E^2$  中的符号  $E^1$  合适地代表任选被取代的烷基或任选被取代的芳基,  $E^2$  代表任选被取代的烷基。作为任选被取代的芳基,  $E^1$  合适地是与上述  $R$  的定义相符的基团。

在化合物  $E^1-O-E^2$  中任选被取代的烷基合适地是任选被取代的  $C_{1-12}$  烷基, 优选任选被取代的  $C_{1-6}$  烷基, 任选被取代的芳基是任选被取代的苯基。烷基的优选任选取代基是烷氧基, 合适地是  $C_{1-4}$  烷氧基, 其本身可被  $C_{1-4}$  烷氧基所取代。但是, 特别优选的是未取代的烷基。芳基的优选取代基是烷氧基或烷基, 合适地含有 1-4 个碳原子。取代的芳基合适地含有 1-3 个取代基。但是, 特别优选的是未取代的芳基, 特别是苯基。

化合物  $E^1-O-E^2$  的合适例子包括甲基叔丁基醚 (MTBE)、乙基叔丁

基醚、二丁基醚、二异丙基醚、丁基乙基醚、二丙基醚、1, 2-二甲氧基乙烷、1, 2-二甲氧基丙烷、二甘醇二甲醚和茴香醚。

特别优选的化合物  $E^1-O-E^2$  的沸点在大气压下不超过  $100^\circ\text{C}$ 。因此, 上述特别优选的溶剂是甲基叔丁基醚 (MTBE)、乙基叔丁基醚、二异丙基醚、丁基乙基醚、二丙基醚、1, 2-二甲氧基乙烷和 1, 2-甲氧基丙烷。

应该注意的是,  $E^1$  和  $E^2$  不能都是  $C_{1-2}$  烷基(例如  $E^1-O-E^2$  是二乙醚), 因为要求溶剂的沸点在大气压下至少为  $40^\circ\text{C}$ 。

最优选  $E^1$  代表  $C_{3-8}$  烷基或苯基, 特别是支化的  $C_{3-6}$  烷基,  $E^2$  代表  $C_{1-4}$  烷基, 特别是  $C_{1-2}$  烷基, 特别是乙基或甲基。特别优选的化合物  $E^1-O-E^2$  是甲基叔丁基醚 (MTBE)。

特别优选的化合物  $R^1-H$  是茴香醚, 同时化合物  $E^1-O-E^2$  可以是茴香醚。在这种情况下和其它情况下, 其中  $E^1$  是任选被取代的芳基或任选被取代的  $C_{1-12}$  烷基,  $E^2$  是任选被取代的  $C_{1-12}$  烷基, 非常可行的是, 通过适当地调整用量, 化合物  $R^1-H$  也起化合物  $E^1-O-E^2$  的作用, 且不要要求化合物  $E^1-O-E^2$  不同于化合物  $R^1-H$ 。因此, 化合物  $E^1-O-E^2$  应该在选择的反应条件下对锂化合物  $Q-Li$  呈惰性, 或即使不呈惰性, 也应该提供反应剂  $R^1-H$ 。

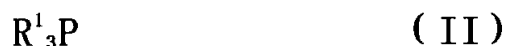
在前一种情况下, 化合物  $E^1-O-E^2$  对所述载体溶剂的体积比合适地为 1: 10 至 10: 1, 优选 1: 3 至 3: 1, 更优选 1: 2 至 2: 1。但是实际上, 在前一种情况下, 所述载体溶剂的体积将通常不小于化合物  $E^1-O-E^2$  的体积。在后一种情况下, 化合物  $E^1-O-E^2$  (包括反应剂  $R^1-H$ ) 对载体溶剂的体积比可适当相似地为 1: 10 至 10: 1, 但优选是 1: 2 至 4: 1, 更优选 2: 3 至 2: 1。

我们发现当化合物  $E^1-O-E^2$  作为溶剂或助溶剂存在时, 在不需要促进剂 (例如 TMEDA, 如文献所述, 例如 L. Brandsma 等, 合成通讯, 20 (15), 2273-2274 页, 1990) 的情况下可达到良好的反应速率。在不存在促进剂的情况下, 该方法优选进行至少 8 小时, 优选至少 12 小时, 且合适地小于 30 小时, 优选小于 24 小时。但是我们不排除使用促进

剂。当使用促进剂时，该方法合适地进行至少 1 小时，优选至少 2 小时，且合适地小于 12 小时，优选小于 10 小时。我们发现可使用少量 TMEDA，并获得有效的加速。当使用 TMEDA 时，优选其用量对化合物 Q-Li 的摩尔比是 0.01-0.5，更优选 0.02-0.2。

优选化合物 R<sup>1</sup>-H 对化合物 Q-Li（在该方法中包括反应剂 R<sup>1</sup>-Li 提供化合物 E<sup>1</sup>-O-E<sup>2</sup>）的摩尔比在 0.8-6 至 1 的范围内，优选 0.8-3 至 1，更优选 1-2 至 1。最优选在 1.1-1.6 至 1 的范围内；特别是 1.1-1.3 至 1。在优选的方法中，化合物 R<sup>1</sup>-H 的摩尔量对化合物 Q-Li 过量，且发现这提供良好的反应速率，且可消耗全部锂反应剂，导致清洁的操作和/或促进随后工艺步骤的进行，且不需要现有所需的操作。良好的反应速率令人惊奇，这是由于我们所知的文献提出使用过量的锂化合物在达到较快反应速率中的益处（例如茴香醚的锂化方法，如 D. W. Slocum 等在 Tetrahedron Letters, 第 35 卷, 第 3 期, 385-388 页, 1994 所述）。

一种重要的含磷中间体是通式 (II) 的化合物：



其中 R<sup>1</sup> 如上定义。化合物 R<sup>1</sup><sub>3</sub>P 可通过化合物 R<sup>1</sup>-Li 与 PCl<sub>3</sub> 反应来制备。我们发现第一方面的锂化方法促进所得化合物 R<sup>1</sup>-Li 与 PCl<sub>3</sub> 的反应。与第一方面的定义类型相同的溶剂也是合适的。要使用的 PCl<sub>3</sub> 可在与化合物 E<sup>1</sup>-O-E<sup>2</sup> 相容、且对化合物 R<sup>1</sup>-Li 呈惰性的适当溶剂中提供，或可在同样的溶剂中提供。与 PCl<sub>3</sub> 的反应可在不进行第一方面的反应混合物操作的情况下进行。适当地，形成化合物 R<sub>3</sub>P 的随后步骤在 -10 至 50℃ 范围内的温度下进行，优选 0-40℃，特别是 10-30℃。采用外部冷却，或通过控制一种反应剂向另一种反应剂中的添加速率使温度保持在选择的上限以下。以上条件可以是新的，如果是这样，就构成本发明的另一方面。

根据本发明的第二方面，提供了通过上述两步法由通式 (V) 化合物制备通式 (II) 化合物的方法：





其中  $R^1$  如上定义。优选第二方面的方法是一点法，在不分离锂化中间体  $R^1-Li$  的情况下进行。

通过上述第二方面的方法制备的优选化合物是三(2-茴香基)膦(TOMPP)，发现通过第二方面的方法可获得高产率和很高的纯度。

另一种值得制备的含磷中间体是通式(IV)的化合物：



其中  $R^1$  如上定义，L 是离去基团。合适的 L 是胺、烷氧基、芳氧基、烷硫基或膦的离去基团  $-PR''_2$ ，其中  $R''$  如下定义。优选的离去基团 L 是式  $-NR''_2$  或  $-ZR''$ ，其中  $R''$  是任选被取代的烷基、芳基、芳烷基或环烷基，Z 是氧或硫原子。在胺离去基团的情况下，两个基团  $R''$  可不同，但优选相同。另外，在离去基团  $-PR''_2$  和  $-NR''_2$  的情况下，基团  $R''_2$  可一起形成任选被取代的亚烷基链，优选任选被取代的  $C_{4-8}$  亚烷基链，从而形成含有杂原子的环结构。对于任何这些离去基团 L，合适的  $R''$  是  $C_{1-6}$  烷基，可以是直链或支化的，优选  $C_{1-4}$  烷基，更优选  $C_{1-2}$  烷基。乙基是特别优选的基团  $R''$ 。Z 优选是氧原子。

化合物  $R^1_2P-L$  可通过含基团  $R^1$  的有机金属化合物与通式(VIII)的化合物反应来制备：



其中 Hal 代表卤原子，合适地是氯、溴或碘，优选氯。有机金属化合物可合适地(特别是当 L 是离去基团  $-NR''_2$  时)是式  $R-Li$  的化合物，在这种情况下，优选通过第一方面的方法来制备。另外，它可以合适地(特别是当 L 是离去基团  $-ZR''$  时)是格氏试剂。

用于化合物  $R^1-Li$  与化合物  $Hal_2P-L$  反应的方法是众所周知的，但未达到目标化合物的高产率和高纯度。例如在 W. E. McEwen 和 B. D. Beaver 的论文，磷和硫，1985，第 24 卷，259-271 页中，报告的通过该方法制备的化合物 N，N-二乙基氨基-双(2-茴香基)膦的产率是 50%，其中该方法在室温下在含己烷和 TMEDA 的溶剂中进行。

根据本发明的第三方面，提供了通过通式(III)化合物与通式

(VIII) 化合物反应来制备通式 (IV) 化合物的方法:



该反应在含有如上定义的通式 (VII) 醚化合物的溶剂中进行:



其中  $R^1$ 、 $L$ 、 $Hal$ 、 $E^1$  和  $E^2$  如上述任何定义中所定义。

发现当第三方面的方法使用含有所定义醚化合物 VII 的溶剂时, 产率较高, 且获得高纯度的目标化合物  $R^1_2P-L$ 。

第三方面的方法合适地在不超过  $55^\circ\text{C}$  的温度下进行, 优选不超过  $50^\circ\text{C}$ , 最优选不超过  $40^\circ\text{C}$ , 特别是不超过  $30^\circ\text{C}$ 。该方法合适地在至少为  $-50^\circ\text{C}$  的温度下进行。更具体的是, 当离去基团  $L$  是基团  $-NR''_2$  时, 该方法合适地在至少为  $-30^\circ\text{C}$  的温度下进行, 优选至少为  $-15^\circ\text{C}$ , 最优选至少为  $0^\circ\text{C}$ 。这种方法通常需要冷却, 其中反应混合物的温度优选在  $0-25^\circ\text{C}$  之间。当离去基团  $L$  是基团  $-ZR''$  时, 优选使反应混合物保持在  $-10^\circ\text{C}$  或更低的温度, 更优选  $-30^\circ\text{C}$  或更低的温度。

优选在本发明第三方面的方法中,  $L$  代表胺离去基团  $-NR''_2$ 。优选的胺离去基团的定义如上所述。

一种获得式 IV 化合物 (其中  $L$  代表基团  $-ZR''$ ) 的合适方法是通过式 IV 的相应化合物 (其中  $L$  代表基团  $-NR''_2$ ) 与式  $HZR''$  的化合物反应。通常在  $10-80^\circ\text{C}$  范围内的温度是合适的, 且不需要其它溶剂。

在本发明的第一和第三方面中可使用相同的化合物  $E^1-O-E^2$ 。第三方面的方法可在不操作第一方面的反应混合物的情况下进行。

根据本发明的第四方面, 提供了通过第一方面的方法、然后通过第三方面的方法由通式 (V) 化合物制备通式 (IV) 化合物的方法,



其中  $R^1$  和  $L$  如上定义。优选, 第四方面的方法是一点法, 在不分离锂化中间体  $R^1-Li$  的情况下进行。

优选，在第三或第四方面的方法结束时分离式  $R^1P-L$  的化合物。这可通过标准操作方法来实现在。

另一种制备化合物  $R^1P-L$  的路线是通过制备格氏试剂  $R^1-Mg-Hal$ ，其中  $Hal$  是卤原子，例如氯、溴或碘，然后使其与所述化合物  $Hal_2P-L$  反应。四氢呋喃是这两个步骤的合适溶剂。格氏试剂的形成合适地在标准条件下进行。反应格氏试剂的第二步合适地在较低的温度下进行，例如  $-30^\circ C$  至  $20^\circ C$ 。

上述方法所需的化合物  $Hal_2P-L$  可从商业获得，和/或可通过标准方法来制备。化合物  $Hal_2P-NR''_2$  和  $Hal_2P-ZR''$  可通过公知的化合物  $HNR''_2$  和  $HZR''$  分别与  $PHal_3$ （方便地是  $PCl_3$ ）反应来制备，例如在二乙醚中在  $-20^\circ C$  至  $40^\circ C$  的温度下。化合物  $Cl_2P-OEt$  和  $Cl_2P-NEt_2$  可从商业获得。

下面我们将继续描述化合物  $R_2P-L$  (IV) 反应生成化合物  $R_2P-X-PR_2$  (I)，其中  $R$ 、 $L$  和  $X$  如上定义，以及其中间体化合物。应该注意的是，基团  $R$  可以如上述最广泛地定义，因为化合物  $R_2P-L$  不必要根据上述第三或第四方面的方法（其中严格定义  $R^1$ ）来制备。其它化合物  $R_2P-L$  的制备方法在本领域熟练技术人员知识范围内，但是以下实施例也描述了合适的方法。

在一个进行的反应中，希望形成通式 (IX) 的中间体化合物：



其中  $R$  如上定义， $M$  代表碱金属原子。

在教科书合成有机化学的新方法，第 II 章，化学版，1960，133、140 页中，提到可用钠使二烷基氨基-二烷基磷断链。据称用钠在甲苯中使  $(n-Bu)_2P-NEt_2$  断链，产率为 53%。但是当我们试图重复该反应时，发现不发生反应。

在 Toth 等在有机金属，1980，675-680 页的文章用钾使磷断链：锂和钾双（对-（二甲基-氨基）苯基）磷化物的合成和活性中，报告了在试图用钠和钾使化合物使  $Et_2NP(p-C_6H_4NMe_2)_2$  断链之后，它未发生变化。

在 Saitama 大学的日本专利申请 47-47014 中公开了这样的方法，

其中使烷基二苯基膦（例如乙基二苯基膦或甲基二苯基膦）与钠或钾在惰性溶剂中在回流条件下反应以生成化合物  $\text{Ph}_2\text{P-Na}$  或  $\text{Ph}_2\text{P-K}$ ，并使该化合物与二氯烷烃  $\text{Cl}(\text{CH}_2)_m\text{Cl}$  反应（其中  $m$  为 1-5）以生成最终化合物  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_m\text{PPh}_2$ 。在实施例中，以膦为基准计算，最终化合物的产率是 94%（实施例 1 使用钠），30%（实施例 2 使用钾），和 63%（实施例 3 使用钠）。对于产率最高的实施例 1，第一步所需的时间是 35 小时。

根据本发明的第五方面，提供了通过通式（IV）化合物与碱金属 M 的反应来制备通式（IX）化合物的方法：



其中 R 和 L 如上定义，但不包括化合物  $\text{R}_2\text{P-L}$  是烷基二苯基膦和化合物  $\text{R}_2\text{P-M}$  是  $\text{Ph}_2\text{P-Na}$  或  $\text{Ph}_2\text{P-K}$  的方法。

根据本发明的第六方面，提供了通过通式（IV）化合物与碱金属 M 在不超过 60°C 的温度下反应来制备通式（IX）化合物的方法：



其中 R 和 L 如上定义。

根据本发明的第七方面，提供了通过通式（IV）化合物与碱金属 M 反应来制备通式（IX）化合物的方法：



其中 R 和 L 如上定义，且 L 是如上定义的胺离去基团。

根据本发明的第八方面，提供了通过通式（IV）化合物与碱金属 M 的反应来制备通式（IX）化合物的方法：



其中 R 和 L 如上定义，其中碱金属 M 是锂。

优选第五、第七或第八方面的方法在不超过 60°C 的温度下进行。

优选第五、第六、第七或第八方面的方法在不超过 50℃ 的温度下进行。在第五、第六、第七或第八方面的优选方法中，反应温度合适地在 -20℃ 至 40℃ 的范围内，优选 -10℃ 至 30℃，特别是 0℃ 至 20℃。

对于第五、第六和第七方面，优选 M 代表锂。虽然使用钠和钾也具有合理的作用，但我们发现锂的作用较显著，且具有出乎意料的优势。我们发现在比使用钠的方法所需更短的时间内，使用锂给出良好的产率，在比使用钠的方法所需更低的温度下是有效的，并给出特别高纯度的产物，这可能是由于所需的时间较短和温度较低。我们还发现可使用比 JP 47-47014 所述更低的温度，包括当使用钠时。

对于第五、第六和第八方面，优选的离去基团 L 是上述定义的胺离去基团 -NR<sup>1</sup>。

当 L 是胺离去基团时，优选使用上述定义的基团 R<sup>1</sup>。

对于第五、第六和第八方面，另一种优选的离去基团是上述定义的离去基团 -ZR<sup>2</sup>，然后优选基团 R 是如上定义的任选被取代的烷基或任选被取代的芳基；但最优选后者。

优选在第五、第六、第七或第八方面中所用的碱金属是在适当载体中的分散体形式，通常是矿物油。当与化合物 R<sub>2</sub>P-L 混合时，发现给出的反应速率比粒状或颗粒状碱金属更好。

优选第五、第六、第七或第八方面的方法在合适的有机溶剂中进行，该溶剂不与所用的碱金属反应，且不会使 R<sub>2</sub>P-阴离子质子化。合适的溶剂包括芳烃溶剂，例如任选被 1-3 个 C<sub>1-4</sub> 烷基取代的苯，例如苯和甲苯；醚类，例如二(C<sub>1-4</sub> 烷基)醚和二甘醇二甲醚，和环醚类，例如四氢呋喃和二噁烷；和氨溶剂，例如液氨。

我们发现特定的反应，特别是 M 是钠的反应，可通过萘的存在来加速。少量萘在较大量其它溶剂（例如上述溶剂之一）中可足以带来显著的改进，达到这样的改进程度，其中使用钠或钾的方法即使在低温或中等温度下也成为有用的。碱金属 M 合适地是钾，特别是钠，碱金属 M 对萘的摩尔比可在 3-30 至 1 的范围内，优选 5-20 至 1。萘的存在还有助于第五、第六、第七或第八方面的方法，其中碱金属是锂，

但是因为看来锂在本质上比钠更有效，所述方法和优选的方法（碱金属是锂）不使用萘作为反应促进剂。对于 M 是钠的反应，二甘醇二甲醚和二噁烷是优选的溶剂。

希望可分离所得的化合物  $R_2P-M$ 。在第五、第六、第七和第八方面的一些方法中，这种分离可能十分简单，因为沉淀出一种或另一种化合物  $R_2P-M$  和  $M-L$ 。

在一些方法中可加入终止剂。我们发现氨或胺终止剂是合适的，例如氨或胺的酸加成盐（例如  $NH_4Cl$  和二（ $C_{1-4}$  烷基） $NH \cdot HCl$ ）。

根据本发明的第九方面，提供了由通式 (III) 化合物通过第三方面的方法制备通式 (IV) 的中间体、然后通过第五、第六、第七或第八方面的方法制备通式 (IX) 化合物的方法：



其中  $R^1$ 、L 和 M 如上定义。

根据本发明的第十方面，提供了由通式 (V) 化合物通过第四方面的方法制备通式 (IV) 的中间体、然后通过第五、第六、第七或第八方面的方法制备通式 (IX) 化合物的方法：



其中  $R^1$ 、L 和 M 如上定义。

我们现在将描述由化合物  $R_2P-M$  和  $Hal-X-Hal$  制备化合物  $R_2P-X-PR_2$  (I)，其中 Hal 是卤原子，R、X 和 M 如上定义。如上所提及，JP-A-47-47014 公开了化合物  $Ph_2P-Na$  或  $Ph_2P-K$  与二氯烷烃  $Cl(CH_2)_mCl$  的反应，其中 m 是 1-5。

我们已设计了对该公知反应的显著改进方法，和/或已发现该公知反应可用于以前不能在其中反应的溶剂中。我们的发现如下所示。

我们发现该反应可用于式  $R_2P-M$  的化合物，其中 R 不是苯基。特

别是，R 可以是如上定义的被取代的苯基，特别是带烷氧基取代基的苯基，且我们发现这种取代基的存在对该方法无不利的影响。我们还表明 R 可以是任选被取代的烷基。

虽然可使用其它碱金属，但我们优选使用锂化合物  $R_2P-Li$ 。我们发现该化合物是非常有效的反应剂，同时如下所述，这是由于它易于制备而成为优选。

我们发现该方法可用于宽范围的桥接基团 X，不仅仅用于 JP-A-47-47014 中公开的直链亚甲基桥。在进行该方法时，我们未发现在桥接基团 X 上有任何锂化，并考虑可使用上述广义。但是，我们可将关于该方面的优选桥接基团定义为含 2-4 个桥碳原子的基团，带有 1-3 个  $C_{1-4}$ ，优选  $C_{1-2}$  烷基；特别是被 2-取代或 2, 2'-二取代的丙烷桥，中间碳原子合适地带一个  $C_{1-4}$  烷基或两个  $C_{1-4}$  烷基，优选  $C_{1-2}$  烷基；最优选两个相同的基团。特别优选的是含 2, 2-二甲基、2-甲基、2-正丙基、2-正丁基和 2-乙基取代基的丙烷桥。

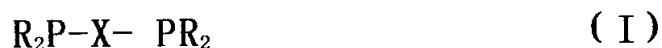
虽然可使用其它卤原子，但我们优选使用二溴化合物，因为与上述定义的在制备含取代桥接基团的式 (I) 化合物的方法中所用的相应二氯化物相比，这种化合物看来更有效。

我们已发现极性非质子溶剂的存在有助于该方法的进行。

我们已发现最好避免很长的反应时间，来获得 JP-A-47-47014 的实施例 1 中目标产物的最高产率。我们适当地使反应时间不超过 15 小时，优选不超过 6 小时，最优选不超过 3 小时。

该方法中存在极性非质子溶剂，且该反应时间不超过上述要求，优选不超过 3 小时，我们已发现该方法十分“干净”，给出高产率，且只有少量不希望的和难以除去的产物。

根据本发明的第十一方面，提供了由通式  $R_2P-M(IX)$  和  $Hal-X-Hal(X)$  的化合物制备通式 (I) 化合物的方法，



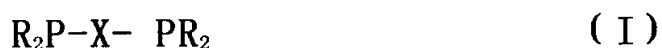
该方法包括一种或多种上述七段的特点，R、X、M 和 Hal 如上定义。化合物  $R_2P-M$  合适地不是  $Ph_2P-Na$  或  $Ph_2P-K$ ，而  $Hal-X-Hal$  是

$\text{Cl}-(\text{CH}_2)_m-\text{Cl}$ , 其中  $m$  是 1-5。

第十一方面的方法合适地在不超过  $60^\circ\text{C}$  的温度下进行, 优选在  $-20^\circ\text{C}$  至  $40^\circ\text{C}$  的温度范围内, 更优选  $-10^\circ\text{C}$  至  $30^\circ\text{C}$ , 特别是  $0^\circ\text{C}$  至  $20^\circ\text{C}$ 。

第十一方面的方法优选在极性非质子溶剂的存在下进行, 例如二甲基亚砷 (DMSO)。另外, 可以存在适合于上述第五、第六、第七或第八方面的溶剂。在第十一方面的优选方法中, 根据这两种定义的溶剂以混合物的形式作为助溶剂使用。

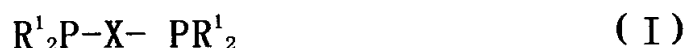
根据本发明的第十二方面, 提供了通过本发明第五、第六、第七或第八方面和第十一方面的方法由通式 (IV) 化合物制备通式 (I) 化合物的方法,



其中 R、X 和 L 如上定义。

优选, 第十二方面的方法是一点法, 在不分离式  $\text{R}_2\text{P}-\text{M}$  的中间体化合物的情况下进行。优选在该方法的即时步骤 (即, 一旦需要使化合物  $\text{R}_2\text{P}-\text{M}$  与化合物  $\text{Hal}-\text{X}-\text{Hal}$  反应) 中将极性非质子溶剂加入反应混合物中。任选在该方法的即时步骤中不进行终止步骤。

根据本发明的第十三方面, 提供了通过第三方面的方法、随后第十二方面的方法由通式 (III) 化合物制备通式 (I) 化合物的方法,



其中  $\text{R}^1$  和 X 如上定义。

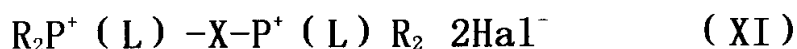
根据本发明的第十四方面, 提供了通过第四方面的方法、随后第十二方面的方法由通式 (V) 化合物制备通式 (I) 化合物的方法,



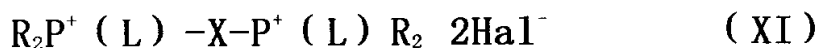
其中  $\text{R}^1$ 、X 和 L 如上定义。

在另一种反应中, 使化合物  $\text{R}_2\text{P}-\text{L}$  (IV) 与化合物  $\text{Hal}-\text{X}-\text{Hal}$  (X) 反应, 其中 R、Hal 和 X 如上定义, 且当 R" 如上定义时, L 是胺离去

基团-NR''<sub>2</sub>，并用还原剂处理所得化合物，以生成化合物 R<sub>2</sub>P-X-PR<sub>2</sub>(I)。认为化合物 (IV) 与 X 之间的反应产物是通式 (XI) 的磷盐，



根据本发明的第十五方面，提供了通过通式 (IV) 化合物与通式 (X) 化合物反应来制备通式 (XI) 化合物的方法，



其中 R、X 和 Hal 如上定义，且 L 是胺离去基团-NR''<sub>2</sub>，如上定义。

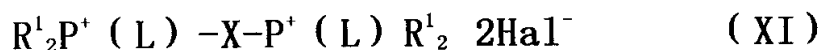
优选该方法在有机溶剂中进行，优选含有极性非质子溶剂。例子是二乙基乙酰胺和乙腈。乙腈是优选的溶剂。

第十五方面的方法合适地在高温下进行，优选至少 40℃ 的温度，更优选至少 60℃。该反应优选在回流下进行。

优选，本发明第十五方面的方法中所用的式 X 化合物中的部分-X-是任选被一个 C<sub>1-4</sub> 烷基取代的 C<sub>2-4</sub> 亚烷基。优选是 2-(C<sub>1-4</sub> 烷基) 丙烷基团或特别是丙烷基。每个部分 Hal 优选是溴原子。

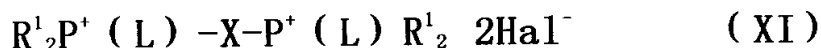
优选，第十五方面中所用的式 IV 化合物中的部分 R 是任选被取代的烷基或任选被取代的芳基，如上定义。

根据本发明的第十六方面，提供了通过第三方面的方法、随后通过第十五方面的方法由通式 (III) 化合物制备通式 (XI) 化合物的方法，



其中 R<sup>1</sup>、L、X 和 Hal 如第十五方面中所定义。

根据本发明的第十七方面，提供了通过第四方面的方法、随后通过第十五方面的方法由通式 (V) 化合物制备通式 (XI) 化合物的方法，

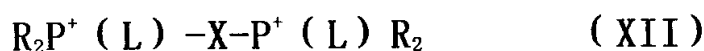


其中 R<sup>1</sup>、X、Hal 和 L 如第十五方面所定义。

根据本发明的第十八方面，提供了一种含有通式  $R_2P^+(L)-X-P^+(L)R_2$  (XII) 阳离子的化合物，部分 R、X 和 L 如第十五方面所定义。

由于我们认为式 (XII) 的阳离子是新的，我们不知道任何现有技术将其还原成化合物  $R_2P-X-PR_2$ 。但是，我们已发现用于还原  $R_3P^+-X-P^+R_3$  阳离子的方法（例如 EP-A-364046）适用于还原这种阳离子  $R_2P^+(L)-X-P^+(L)R_2$ ，且在各种基团 R 的情况下适用于宽范围的这种化合物。惊奇的是，基团 L 优先于基团 R 而被选择性地除去，而至少特定的基团 R 会通常作为离去基团（例如优选的基团 2-茴香基）。实际上，在 EP-A-364046 的方法中，基团 R 是离去基团，优选 2-茴香基。与此相关的基本优势在于胺离去基团 L 的失去是价廉的，而离去基团 R，特别是 2-茴香基的失去是昂贵的，因为需要制备至少 50% 过量的锂化起始化合物，特别是 2-锂化茴香醚。

根据本发明的第十九方面，提供了通过还原通式 (XII) 阳离子来制备通式 (I) 化合物的方法，



其中 R、L、X 和 Hal 如第十五方面所定义。

优选该还原通过使用还原剂来实现。合适的还原剂是碱金属铝四氢化物或一种化合物，该化合物可视为其衍生物，其中用相同或不同的基团  $-OR^2$  替代一个、两个或三个氢原子，其中  $R^2$  是烷基，优选  $C_{1-4}$  烷基，特别是  $C_{1-2}$  烷基，或  $R^2$  是烷氧基烷基，优选  $C_{1-4}$  烷氧基 ( $C_{1-4}$  烷基) 基团，更优选 ( $C_{1-2}$  烷氧基) ( $C_{1-2}$  烷基) 基团，特别是 2-甲氧基乙基。烷氧基烷基是优选的基团  $R^2$ 。优选的还原剂是碱金属四氢化物或一种化合物，该化合物可视为其衍生物，其中用相同的基团  $-OR^2$  替代两个氢原子， $R^2$  优选是烷氧基烷基。优选的还原剂是四氢化铝锂，特别是双 (2-甲氧基乙氧基) 二氢化铝钠。

第十九方面的方法合适地在非质子有机溶剂中进行，该溶剂可以是极性的或非极性的。可使用混合的极性和非极性溶剂。合适的极性非质子溶剂的例子包括四氢呋喃、乙二醇的二甲醚 (单甘醇二甲醚)

和二甘醇的二甲醚(二甘醇二甲醚)。合适的非质子非极性溶剂的例子是含有 1-3 个 C<sub>1-4</sub> 烷基的芳族化合物, 例如苯和甲苯。非极性非质子溶剂是优选的。

第十九方面的方法优选在不超过 120℃ 的温度下进行, 优选不超过 60℃ 的温度, 最优选不超过 50℃ 的温度。该方法的优选温度在 10-40℃ 的范围内。

根据本发明的第二十方面, 提供了通过第十五方面的方法、随后通过第十九方面的方法由通式 (IV) 化合物制备通式 (I) 化合物的方法,



其中 R、X 和 L 如第十五方面中所定义。

根据本发明的第二十一方面, 提供了由通式 (III) 化合物, 通过第三方面的方法制备通式 (IV) 中间体、随后通过第二十方面的方法制备通式 (I) 化合物的方法,



其中 R<sup>1</sup>、Z、X 和 L 如第十五方面中所定义。

根据本发明的第二十二方面, 提供了由通式 (V) 化合物, 通过第四方面的方法制备通式 (IV) 中间体、随后通过第二十方面的方法制备通式 (I) 化合物的方法,

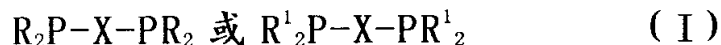


其中 R<sup>1</sup>、X 和 L 如第十五方面中所定义。

根据本发明的第二十三方面, 提供了通过上述作为本发明方面定义的任何方法制备的一种产物。

根据本发明的第二十四方面, 提供了上述定义的一种催化剂组合

物，其中磷配位体是通式 (I)



其中 R、R<sup>1</sup> 和 X 如上所定义，该催化剂组合物通过第十一、十二、十三、十四、十九、二十、二十一或二十二方面的方法制备。

根据本发明的第二十五方面，提供了上述定义类型的一种聚合方法，其中催化剂组合物是第二十四方面的催化剂组合物。

根据本发明的第二十六方面，提供了上述定义类型的一种共聚物，通过第二十五方面的方法来制备。

在上述定义的使用或制备含有两个或多个基团 R、R<sup>1</sup> 或 R<sup>2</sup> 的化合物的方法中，这种基团在该化合物内可以不同，但优选相同。

现在将通过以下实施例说明本发明。

除另有说明以外，全部反应和操作在合适的惰性气氛（在用锂的方法中使用氩气）中进行；全部反应在无水条件下进行；使全部溶剂干燥并脱气；并将全部玻璃器皿于 150℃ 干燥过夜。

### 实施例 1 (2-锂化茴香醚以及三(2-茴香基)磷 (TOMPP) 的制备)

一个 2 升反应器配备有温度计、机械搅拌器、滴液漏斗和回流冷凝器，将该反应器与惰性气体源相连，并加入 113 克 (1.04 摩尔) 茴香醚和 250 毫升 MTBE (甲基叔丁基醚)。脱气后，在 1 小时内加入 440 毫升 (0.70 摩尔) 正丁基锂 (1.6M 在己烷中)，在此期间使温度逐步升高至回流温度 (约 60℃)。在该温度保持 16 小时之后，将反应混合物冷却至室温 (此时 GC 分析显示正丁基锂的转化率大于 99%，且形成相应量的 2-锂化茴香醚)。接着，加入 100 毫升 MTBE 与 19.3 毫升 (31.0 克，0.225 摩尔) 三氯化磷的混合物，其添加速率使得反应混合物的温度不超过 30℃。添加完毕之后，将白色/黄色悬浮液再搅拌 4 小时。然后加入 30 毫升水，并过滤出白色沉淀物。接着，用甲醇 (2 × 200 毫升) 洗涤白色固体，过滤并真空干燥 (1 毫巴，60℃)。获得 63.4 克 (80%) 白色细粉，根据 <sup>1</sup>H NMR 和 <sup>31</sup>P NMR 检测，该产物是纯度大于 99% 的 TOMPP。

### 实施例 2 (2-锂化茴香醚以及三(2-茴香基)膦(TOMPP)的制备)

一个 2 升反应器配备有温度计、机械搅拌器、滴液漏斗和回流冷凝器，将该反应器与惰性气体源相连，并加入 76 克 (0.84 摩尔) 茴香醚、8.1 克 (0.07 摩尔) TMEDA 和 250 毫升 MTBE (甲基叔丁基醚)。脱气后，在 1 小时内加入 440 毫升 (0.70 摩尔) 正丁基锂 (1.6M 在己烷中)。添加完毕后，使温度升高至回流温度 (约 60°C)。在该温度保持 8 小时之后，将反应器物料冷却至室温 (此时 GC 分析显示正丁基锂的转化率大于 99%，且形成相应量的 2-锂化茴香醚)。接着，加入 100 毫升 MTBE 与 19.3 毫升 (31.0 克, 0.225 摩尔) 三氯化磷的混合物，其添加速率使得内部温度不超过 30°C。添加完毕之后，将白色/黄色悬浮液再搅拌 4 小时。然后加入 30 毫升水，并过滤出白色沉淀物。接着，用甲醇 (2 × 200 毫升) 洗涤白色固体，过滤并真空干燥 (1 毫巴, 60°C)。获得 62 克 (78%) 白色细粉，根据 <sup>1</sup>H NMR 和 <sup>31</sup>P NMR 检测，该产物是纯度大于 99% 的 TOMPP。

### 实施例 3(对比: 试图制备 2-锂化茴香醚以及三(2-茴香基)膦(TOMPP))

试图根据 W097/37765 (BP) 的实施例 12 中所述的方法在四氢呋喃 (THF) 中进行锂化反应。

将 8.1 毫升正丁基锂的己烷溶液 (2.5M; 20 毫摩尔) 加入在室温下保持在氩气中的 2.16 克茴香醚 (20 毫摩尔) 在 25 毫升 THF (从钠蒸馏) 中的脱气溶液中。添加完毕 (20 分钟) 之后，在室温下搅拌该混合物 4 小时。GC 分析表明 2 小时后茴香醚未完全转化，其中 15% 的茴香醚和 5% 的正丁基锂仍然未转化。4 小时之后，仍然有 15% 茴香醚未转化，且未检测到正丁基锂。我们认为在 W097/37765 (BP) 所述的条件下在 THF 中进行的该反应中，不能获得茴香醚的完全转化，且副反应消耗了一定量的正丁基锂。

### 实施例 4 (2-锂化茴香醚的制备)

在与实施例 1 相似的方法中，也未使用 TMEDA 或其它促进剂，将

茴香醚用作溶剂和反应剂，己烷（正丁基锂的载体溶剂）对茴香醚的比率是 1: 1 体积/体积。在 42℃ 的温度下 20 小时之后，正丁基锂的转化率是 94%，向 2-锂化茴香醚转化的选择性是 90.5%。

#### 实施例 5 (2-锂化茴香醚的制备)

在与实施例 1 相似的方法中，也未使用 TMEDA 或其它促进剂，评估温度对溶剂体系中茴香醚的锂化速率的影响，其中该溶剂体系包含己烷/MTBE (2: 1 体积/体积)。结果如下表 1 所示。

表 1

温度 (°C)	8 小时后 n-BuLi 的转化率 (%)	对 2-锂化茴香醚的选择性
25	56	98.0
42	82	96.9
55	92	96.4

在实施例 1-5 中，为了监控锂化反应的进展，将 0.3 毫升三甲基氯硅烷加入 1 毫升等分部分的粗反应混合物中。将该混合物均化，并保持 5 分钟。然后，加入 2 毫升水，在 MTBE 作为反应溶剂时，加入 1 毫升己烷，并用气相色谱分析该样品 (CP Si1 5CB 色谱柱，温度程序 40℃-4 分钟/10℃/分钟/270℃-3 分钟。从 1-三甲基甲硅烷基丁烷、茴香醚和邻-三甲基甲硅烷基茴香醚的面积计算转化率。

#### 实施例 6 (2-锂化茴香醚以及 N,N-二乙基氨基-双(2-茴香基)磷的制备)

一个 2 升反应器配备有温度计、机械搅拌器、滴液漏斗和回流冷凝器，将该反应器与惰性气体源相连，并加入 113 克 (1.04 摩尔) 茴香醚和 250 毫升 MTBE。脱气后，在 1 小时内加入 440 毫升 (0.7 摩尔) 正丁基锂 (1.6M 在己烷中)，在此期间使温度逐步升高至回流温度 (约 60℃)。在该温度保持 16 小时之后，将反应混合物冷却至 0℃。接着，加入 150 毫升 MTBE 与 61.0 克 (0.35 摩尔) N,N-二乙基氨基-二氯化磷的混合物，其添加速率使得温度保持低于 25℃。添加完毕之后，在

室温下将白色/黄色悬浮液再搅拌 4 小时。然后加入 800 毫升水。用 100 毫升 MTBE 萃取水相，并用水（2 × 100 毫升）洗涤组合的有机层，用硫酸镁干燥并真空浓缩（1 毫巴，100℃）。从沸腾的己烷中使残余物重结晶。获得纯白色固体形式的所需产物，产率为 88%，并具有根据  $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$  和  $^{31}\text{P}$  NMR 测定的高纯度。

#### 实施例 7 (2-溴镁茴香醚以及乙基双(2-茴香基)膦的制备)

向 1 升反应器中加入 10.9 克（0.448 摩尔）镁和 250 毫升 THF，加入 76.1 克（0.407 摩尔）2-溴茴香醚，其添加速率使得温度达到 60℃。添加完毕之后，将反应器于 60℃ 保持 2 小时，然后冷却至 -15℃。接着，在 3 小时内加入 29.83 克（0.203 摩尔）乙基二氯化膦和 50 毫升 THF 的混合物。在于 -15℃ 保持另外的 30 分钟之后，将混合物于室温搅拌过夜。然后加入含有 4 克三乙胺的 44 毫升水。加入更多的水和甲苯，直至观察到相分离。分离有机相，并用甲苯（2 × 100 毫升）萃取水相。用 100 毫升水洗涤组合的有机层，并浓缩干燥。用庚烷洗涤固体残余物，并干燥。获得 35.9 克（61%）乙基双（2-茴香基）膦（phosphinite）（ $\text{An}_2\text{P-OEt}$ ），根据  $^{31}\text{P}$  NMR 和  $^1\text{H}$  NMR 测定是纯的。

#### 实施例 8 (N,N-二乙基氨基二氯化膦的制备)

向配备有机械搅拌器、500 毫升滴液漏斗和回流冷凝器的 1 升反应器中加入 111.7 克（0.8 摩尔） $\text{PCl}_3$  和 350 毫升己烷。在 1 小时内缓慢加入 119.0 克（1.6 摩尔）二乙胺，同时使反应器保持在 0℃。添加时在室温下搅拌反应器 2 小时。接着，在 P3 玻璃料上过滤黄色的反应混合物，并用 100 毫升己烷洗涤残余物 3 次。在旋转蒸发器上浓缩组合的有机级分，并真空蒸馏（7 毫巴，67℃）。获得 120 克（87%）目标化合物，为澄清的溶液。

#### 实施例 9 (二(正丁基)N,N-二乙基氨基膦的制备)

（参见 H. Noth, H.-J. Vetter; Chem, Ber. 96, 1109-18 页, 1963）

向冷却至 $-78^{\circ}\text{C}$ 的 19.4 克 (0.112 摩尔)  $\text{Cl}_2\text{PNEt}_2$  的 50 毫升二乙醚溶液中缓慢加入 139.5 毫升 (0.22 摩尔) 正丁基锂的 1.6M 己烷溶液。当添加完毕时, 使该溶液升温至室温, 并搅拌 1 小时。接着, 在旋转蒸发器上浓缩该溶液。将所得的悬浮液进行真空蒸馏, 得到 19.1 克无色液体, 其沸点在 0.5 毫巴下为  $75-76^{\circ}\text{C}$ 。根据  $^1\text{H}$  NMR 和  $^{31}\text{P}$  NMR 测定该液体是纯的目标化合物。

#### 实施例 10 (二(正丁基)乙基磷的制备)

将 5.0 克 (0.023 摩尔)  $n\text{-Bu}_2\text{PNEt}_2$  和 25 毫升完全脱气干燥的乙醇的混合物于  $60^{\circ}\text{C}$  加热 24 小时。此时用  $^{31}\text{P}$  NMR 分析粗反应混合物, 显示约 95% 的原料已被选择性地转化成  $n\text{-Bu}_2\text{POEt}$ 。于  $30^{\circ}\text{C}$  真空除去挥发性组分 (1 毫巴), 得到目标化合物, 是无色液体。

#### 实施例 11 (二苯基 N,N-二乙基氨基磷的制备)

在 1 小时内, 向冷却至  $5-10^{\circ}\text{C}$  的 25.0 克 (0.107 摩尔)  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  (ex. Aldrich, 95% 纯) 的 150 毫升二乙醚溶液中加入 37.8 毫升 (0.28 摩尔) 二乙胺。当添加完毕时, 使该悬浮液于室温搅拌过夜。接着, 在 P3 玻璃料上过滤该混合物, 并用  $2 \times 50$  毫升己烷洗涤固体残余物。使有机级分组合, 在旋转蒸发器上浓缩, 并真空蒸馏, 得到 30 克澄清的液体 (在 0.1 毫巴下的沸点为  $146-148^{\circ}\text{C}$ )。根据  $^1\text{H}$  NMR 和  $^{31}\text{P}$  NMR 测定该液体是纯的目标化合物。

#### 实施例 12 (二苯基乙基磷的制备)

将 5.4 克 (0.020 摩尔)  $\text{Ph}_2\text{PNEt}_2$  和 25 毫升完全脱气干燥的乙醇的混合物于  $60^{\circ}\text{C}$  加热 48 小时。此时用  $^{31}\text{P}$  NMR 分析粗反应混合物, 显示全部原料已被选择性地转化成  $\text{Ph}_2\text{POEt}$ 。于  $30^{\circ}\text{C}$  真空除去挥发性组分 (1 毫巴), 得到目标化合物, 是无色液体。

#### 实施例 13 (锂-双(2-茴香基)磷以及 2,2-二乙基-1,3-双(双(2-

茴香基) 膦基) 丙烷的制备)

向配备有机械搅拌器和回流冷凝器的 1 升反应器中加入 300 毫升二噁烷和 16.05 克锂的矿物油分散液 (含有 4.81 克锂金属=0.693 摩尔)。接着, 于 12℃ 在 4 小时内加入 100.58 克 (0.346 摩尔) 的乙基双 (2-茴香基) 膦的 250 毫升二噁烷溶液。在形成沉淀后, 将该混合物于 12℃ 搅拌 16 小时, 且  $^{31}\text{P}$  NMR 显示原料膦已全部转化和  $\text{An}_2\text{PLi}$  的产量。接着, 加入 100 毫升 DMSO, 然后于 12℃ 缓慢加入 40.22 克 (0.156 摩尔) 1,3-二溴-2,2-二乙基丙烷。将该反应混合物搅拌过夜之后, 仍然于 12℃,  $^{31}\text{P}$  NMR 显示目标化合物的定量形成。向反应混合物中加入 20 毫升甲醇, 然后于 50℃ 真空除去 300 毫升溶剂, 加入水和 200 毫升二氯甲烷, 然后发生相分离。用 2 × 50 毫升二氯甲烷萃取水相, 并用水 (2 × 50 毫升) 洗涤组合的有机相, 且浓缩至原体积的 10%。加入甲醇 (200 毫升) 导致沉淀出所需的产物。过滤出该产物, 用少量甲醇洗涤, 并干燥。获得 75 克 (77%) 白色固体, 根据  $^{31}\text{P}$  NMR 和  $^1\text{H}$  NMR 测定其纯度大于 97%。

实施例 14 (锂-双 (2-茴香基) 膦以及 2,2-二乙基-1,3-双 (双 (2-茴香基) 膦基) 丙烷的制备)

向配备有机械搅拌器和回流冷凝器的 100 毫升反应器中加入 2.90 克 (10 毫摩尔) 的乙基双 (2-茴香基) 膦的 40 毫升二噁烷溶液和 0.146 克 (21 毫摩尔) 锂粒子。在形成沉淀后, 将该混合物于 10℃ 搅拌 16 小时。 $^{31}\text{P}$  NMR 显示存在 62 重量%锂-双 (2-茴香基) 膦和 28 重量%四茴香基二膦  $\text{An}_2\text{PPAn}_2$ 。接着加入 5 毫升 DMSO, 然后仍然于 10℃ 缓慢加入 0.86 克 (3.3 毫摩尔) 1,3-二溴-2,2-二乙基丙烷的 3 毫升 THF 溶液。于 10℃ 将该混合物再搅拌 20 分钟之后,  $^{31}\text{P}$  NMR 显示存在 49 重量%所需的二膦、30 重量%四茴香基二膦和 16 重量%的 1-溴-2,2-二乙基-3-双 (2-茴香基) 膦。

实施例 15 (锂-二苯基) 膦以及 2,2-二乙基-1,3-(双 (二苯基膦基))

丙烷的制备)

向配备有机械搅拌器的 50 毫升反应器中加入 1.15 克 (5 毫摩尔) 乙基二苯基膦的 20 毫升 THF 溶液和 280 毫克 (12.1 毫摩尔) 锂的 30 重量%矿物油分散液。在形成深红色溶液期间将该混合物搅拌 2.5 小时。 $^{31}\text{P}$  NMR 显示原料膦已全部转化。几乎只形成锂化二苯基膦。接着, 加入 2.5 毫升 DMSO, 然后缓慢加入 0.52 克 (2 毫摩尔) 1,3-二溴-2,2-二乙基丙烷的 2.5 毫升 THF 溶液。搅拌 1 小时之后,  $^{31}\text{P}$  NMR 显示几乎只有所需的二膦。整个过程在  $10^\circ\text{C}$  下进行。

实施例 16 (钠-二苯基膦的制备)

向配备有机械搅拌器和回流冷凝器的 50 毫升反应器中加入 1.15 克 (5 毫摩尔) 乙基二苯基膦的 20 毫升 THF 溶液、0.253 克 (11 毫摩尔) 小块钠和 0.128 克 (1 毫摩尔) 萘。于  $10^\circ\text{C}$  搅拌该反应混合物 20 小时。 $^{31}\text{P}$  NMR 显示原料膦已全部转化成钠-二苯基膦, 选择性为 90%。

实施例 17 (锂-二正丁基膦以及 1,3-双(二正丁基膦基)丙烷的制备)

向配备有机械搅拌器和回流冷凝器的 50 毫升反应器中加入 0.950 克 (5 毫摩尔) 乙基二正丁基膦的 20 毫升 THF 溶液和 0.254 克 (11 毫摩尔) 锂的 30 重量%矿物油分散液。于  $10^\circ\text{C}$  搅拌该反应混合物 24 小时, 然后  $^{31}\text{P}$  NMR 显示原料膦已全部转化。接着加入 0.4 克 (2 毫摩尔) 1,3-二溴丙烷, 并于  $10^\circ\text{C}$  搅拌该反应混合物 1 小时。 $^{31}\text{P}$  NMR 显示所需的二膦是主要产物。

实施例 18 (钠-二正丁基膦的制备)

向配备有机械搅拌器和回流冷凝器的 50 毫升反应器中加入 0.950 克 (5 毫摩尔) 乙基二正丁基膦的 20 毫升甲苯溶液和 0.253 克 (11 毫摩尔) 小块钠。于  $110^\circ\text{C}$  搅拌该反应混合物 2 小时, 然后  $^{31}\text{P}$  NMR 显示存在钠二正丁基膦。

实施例 19 ( 锂-双 ( 2-茴香基 ) 膦以及 1, 3-双 ( 双 ( 2-茴香基 ) 膦基 ) 丙烷的制备 )

向配备有机械搅拌器和回流冷凝器的 100 毫升反应器中加入 3.17 克 ( 10 毫摩尔 ) 的双 ( 2-茴香基 ) 二乙基氨基膦的 40 毫升 THF 溶液和 0.146 克 ( 21 毫摩尔 ) 锂粒子。在形成厚的沉淀后, 将该反应混合物仍然于 10℃ 搅拌 16 小时。<sup>31</sup>P NMR 显示原料膦已全部转化。接着加入 1.01 克 ( 5 毫摩尔 ) 1, 3-二溴丙烷。2 小时后仍于 10℃ 加入 20 毫升甲醇, 真空除去溶剂, 并加入 50 毫升二氯甲烷和 50 毫升水。分离有机相, 并用 25 毫升二氯甲烷萃取水相。用 2 × 25 毫升水洗涤组合的有机层, 用硫酸镁干燥, 在 P3 玻璃料上过滤, 并在旋转蒸发器上浓缩干燥。在用 10 毫升甲醇处理时, 获得所需的二膦, 得到 1.97 克 ( 74% ) 白色固体, 根据 <sup>1</sup>H、<sup>13</sup>C 和 <sup>31</sup>P NMR 测定该产物是纯的。

实施例 20 ( 锂-双 ( 2-茴香基 ) 膦以及 2, 2-二甲基-1, 3-双 ( 双 ( 2-茴香基 ) 膦基 ) 丙烷的制备 )

向配备有机械搅拌器和回流冷凝器的 100 毫升反应器中加入 3.17 克 ( 10 毫摩尔 ) 的双 ( 2-茴香基 ) 二乙基氨基膦的 40 毫升 THF 溶液和 0.146 克 ( 21 毫摩尔 ) 锂粒子。在形成厚的沉淀后, 将该反应混合物仍然于 10℃ 搅拌 16 小时。<sup>31</sup>P NMR 显示原料膦已全部转化。接着加入 5 毫升 DMSO, 然后缓慢加入 1.15 克 ( 5 毫摩尔 ) 1, 3-二溴-2, 2-二甲基丙烷。2 小时后仍于 10℃ 加入 20 毫升甲醇, 真空除去溶剂, 并加入 50 毫升二氯甲烷和 50 毫升水。分离有机相, 并用 25 毫升二氯甲烷萃取水相。用 2 × 25 毫升水洗涤组合的有机层, 用硫酸镁干燥, 在 P3 玻璃料上过滤, 并在旋转蒸发器上浓缩干燥。在用 10 毫升甲醇处理时, 获得所需的二膦, 得到 2.37 克 ( 85% ) 白色固体, 根据 <sup>1</sup>H、<sup>13</sup>C 和 <sup>31</sup>P NMR 测定该产物是纯的。

实施例 21 ( 对比: 试图制备锂-双 ( 2-茴香基 ) 膦以及 2, 2-二甲基-1, 3-双 ( 双 ( 2-茴香基 ) 膦基 ) 丙烷 )

除在第二步中使用 0.71 克 (5 毫摩尔) 1,3-二溴-2,2-二甲基丙烷代替二溴化合物以外,重复实施例 20.4 小时之后,于 10℃ 用  $^{31}\text{P}$  NMR 分析粗反应混合物,显示几乎只形成单磷化合物 2,2-二甲基-1-(双(2-茴香基)磷-3-氯丙烷;所希望的二磷只存在少于 5%。

实施例 22 (锂-双(2-茴香基)磷以及 2,2-二乙基-1,3-双(双(2-茴香基)磷基)丙烷的制备)

通过实施例 20 的方法制备二磷,产率为 69%。

实施例 23 (钠-双(2-茴香基)磷以及 2,2-二甲基-1,3-双(双(2-茴香基)磷基)丙烷的制备)

向配备有机械搅拌器和回流冷凝器的 100 毫升反应器中加入 3.17 克 (10 毫摩尔) 的双(2-茴香基)二乙基氨基磷的 40 毫升 THF 溶液和 0.48 克 (21 毫摩尔) 小块钠和 0.27 克 (2.1 毫摩尔) 萘。在  $^{31}\text{P}$  NMR 显示原料磷的转化率大于 90% 时,将该反应混合物于 6℃ 搅拌 16 小时。接着加入 5 毫升 DMSO,然后缓慢加入 1.0 克 (4.3 毫摩尔) 1,3-二溴-2,2-二甲基丙烷。2 小时后仍于 6℃,  $^{31}\text{P}$  NMR 显示全部原料磷已转化,并形成一定量的所需二磷。

实施例 24 (锂-二苯基磷以及 2,2-二乙基-1,3-双(二苯基磷基)丙烷的制备)

向配备有机械搅拌器和回流冷凝器的 100 毫升反应器中加入 2.57 克 (10 毫摩尔) 的二苯基(二乙基氨基)磷的 40 毫升 THF 溶液和 0.146 克 (21 毫摩尔) 锂粒子。在形成深红色溶液后,将该反应混合物于 10℃ 搅拌 16 小时。 $^{31}\text{P}$  NMR 显示原料磷已全部转化成二苯基磷化锂。还形成二乙酰胺锂,通过加入 0.535 克 (10 毫摩尔) 氯化铵来终止二乙酰胺锂。搅拌 1 小时后,加入 5 毫升 DMSO,然后仍于 10℃ 缓慢加入 1.29 克 (5 毫摩尔) 1,3-二溴-2,2-二乙基丙烷。经过传统操作后,获得所需的二磷,得到 1.37 克 (59%) 白色固体,根据  $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$  和  $^{31}\text{P}$  NMR

测定该产物是纯的。

实施例 25 (季二磷盐以及 1,3-双(2-茴香基磷基)丙烷的制备)

将 5.00 克 (15.8 毫摩尔) N,N-二乙基氨基-双(2-茴香基)磷、1.59 克 (7.89 毫摩尔) 1,3-二溴丙烷和 30 毫升乙腈的混合物回流。18 小时之后, 除去溶剂, 并通过  $^1\text{H}$  NMR 和  $^{31}\text{P}$  NMR 确定二磷盐 XI。不经过进一步提纯, 在下一步中直接使用二磷盐。在 15 分钟内向 2.00 克 (2.4 毫摩尔) 二磷盐的 20 毫升甲苯悬浮液中加入 2.5 毫升二(2-甲氧基乙氧基)二氢化铝钠 (3.4M 在甲苯中; 8.5 毫摩尔)。在室温下将反应混合物搅拌 2 小时, 然后缓慢加入 3 毫升水。粗反应混合物的  $^{31}\text{P}$  NMR 光谱显示二磷盐完全转化, 并高度选择性地形成所需的二磷。过滤反应混合物, 并用 20 毫升甲苯萃取固体残余物。真空浓缩组合的有机级分。在从甲醇中重结晶时, 获得白色固体形式的二磷, 根据  $^1\text{H}$  NMR 和  $^{31}\text{P}$  NMR 测定, 该产物是纯的。

实施例 26 (季二磷盐以及 1,3-双(二苯基磷基)丙烷的制备)

将 2.57 克 (10 毫摩尔) N,N-二乙基氨基-二苯基磷、1.01 克 (5 毫摩尔) 1,3-二溴丙烷和 10 毫升乙腈的混合物回流。26 小时之后, 除去溶剂, 并通过  $^{31}\text{P}$  NMR 确定几乎定量地获得二磷盐 XI。不经过进一步提纯, 在下一步中直接使用二磷盐。在 15 分钟内向二磷盐的 20 毫升甲苯悬浮液中加入 5 毫升二(2-甲氧基乙氧基)二氢化铝钠 (3.4M 在甲苯中; 17 毫摩尔)。在室温下将反应混合物搅拌 2 小时, 然后缓慢加入 2.5 毫升水。粗反应混合物的  $^{31}\text{P}$  NMR 光谱显示二磷盐完全转化, 并几乎只形成所需的二磷。过滤反应混合物, 并用 20 毫升甲苯萃取固体残余物。真空浓缩组合的有机级分。在用 20 毫升甲醇处理时, 获得 1.25 克 (60%) 所需的二磷, 根据  $^{31}\text{P}$  NMR 确定其结构。

实施例 27 (季磷盐以及 1,3-双(二(正丁基)磷基)丙烷的制备)

将 2.17 克 (10 毫摩尔) N,N-二乙基氨基-二(正丁基)磷、1.01

克 (5 毫摩尔) 1,3-二溴丙烷和 10 毫升乙腈的混合物回流。20 小时之后, 除去溶剂, 并通过  $^{31}\text{P}$  NMR 确定几乎定量地获得二磷盐 XI。不经过进一步提纯, 在下一步中直接使用二磷盐。在 5 分钟内向以上制备的二磷盐的 20 毫升甲苯悬浮液中加入 50 毫升二 (2-甲氧基乙氧基) 二氧化铝钠 (3.4M 在甲苯中; 17 毫摩尔)。在室温下将反应混合物搅拌 2 小时, 然后缓慢加入 2.5 毫升水。此时粗反应混合物的  $^{31}\text{P}$  NMR 光谱显示二磷盐的完全转化, 并几乎只形成所需的二磷。过滤反应混合物, 并用 20 毫升甲苯萃取固体残余物。真空浓缩组合的有机级分, 获得 1.75 克所需的二磷, 根据  $^{31}\text{P}$  NMR 确定其纯度约为 90%。用甲醇处理, 根据  $^1\text{H}$  NMR 和  $^{31}\text{P}$  NMR 确定, 获得纯的二磷。

#### 实施例 28 (季二磷盐以及 1,3-双 (双 (2-茴香基) 磷基) 丙烷的制备)

通过实施例 27 的方法来制备, 其中使用氯化铝锂代替二 (2-甲氧基乙氧基) 二氧化铝钠, 根据  $^1\text{H}$  NMR 和  $^{31}\text{P}$  NMR 确定, 获得目标化合物。

#### 实施例 29 (季二磷盐的制备)

将 2.5 克 (7.9 毫摩尔) N,N-二乙基氨基-双 (2-茴香基) 磷、1.48 克 (3.9 毫摩尔) 1,2-二溴乙烷和 15 毫升乙腈的混合物回流。20 小时之后, 除去溶剂, 并通过  $^{31}\text{P}$  NMR 确定几乎定量地获得二磷盐 XI。

#### 实施例 30 (季二磷盐的制备)

除了用 1,3-二溴-2-甲基丙烷代替 1,3-二溴丙烷, 并使季铵化反应时间为 90 小时以外, 通过实施例 27 所述的方法制备季铵盐。通过  $^{31}\text{P}$  NMR 确定获得磷盐 XI。

在烯烃与一氧化碳的共聚反应中所用催化剂的制备中, 上述制备的二磷化合物可用作配位体, 该催化剂的制备和共聚反应在本说明书中已描述, 并在许多现有专利说明书中列举, 例如 EP-A-121965 和 EP-A-248483。因此在本文中未详细列举。