



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108383874 B

(45) 授权公告日 2021.10.08

(21) 申请号 201810249476.7

C08F 2/26 (2006.01)

(22) 申请日 2013.09.30

C08F 122/14 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C08F 120/34 (2006.01)

申请公布号 CN 108383874 A

C08F 120/18 (2006.01)

(43) 申请公布日 2018.08.10

C08F 2/02 (2006.01)

(30) 优先权数据

C08F 2/06 (2006.01)

12006822.6 2012.10.01 EP

C08F 2/10 (2006.01)

13003616.3 2013.07.18 EP

(56) 对比文件

CN 1308081 A, 2001.08.15

(62) 分案原申请数据

TW 201111399 A, 2011.04.01

201380051352.3 2013.09.30

CN 101065388 A, 2007.10.31

(73) 专利权人 瑞士联邦苏黎世技术大学

Issleib, Kurt等.Alkali-phosphorus
compounds and their reactive behavior.

地址 瑞士苏黎世

LXXI. Synthesis and reaction behavior of
(3-oxoalkyl)-organophosphines.《Phosphorus
and the Related Group V Elements》.1973, 第
3卷第141-52页.

(72) 发明人 汉斯约尔格·格吕茨马赫
焦尔吉纳·米勒

Steffen Jockusch等.Phosphinoyl
Radicals: Structure and Reactivity. A
Laser Flash Photolysis and Time-Resolved
ESR Investigation.《J. Am. Chem. Soc.》
.1998, 第120卷第11773-11777页.

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限
责任公司 11240

khairullin , V. K.等.synthesis and
properties of 2-ethyl-1-buty-5-oxo-1,2-
azaphospholane.《Izvestiya Akademii Nauk
SSSR, Seriya Khimicheskaya》.1972, 第21卷
(第9期), 第1997-2000页.

代理人 沈敬亭 李海霞

审查员 金英

(51) Int.Cl.

权利要求书5页 说明书29页

C07F 9/50 (2006.01)

C07F 9/53 (2006.01)

C07F 9/572 (2006.01)

C07F 9/58 (2006.01)

C07F 9/655 (2006.01)

C08F 2/50 (2006.01)

C08F 112/08 (2006.01)

C08F 118/08 (2006.01)

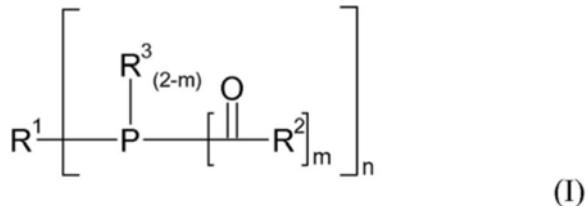
(54) 发明名称

用于制备酰基磷烷的方法

(57) 摘要

B 本申请提供用于制备酰基磷烷的方法。本发
明涉及用于制备单酰基磷烷和双酰基磷烷以及
用于制备它们相应的氧化物或硫化物的通用的
高效方法。本发明还涉及可由所述方法获得的新
CN 型光引发剂。

1. 一种用于制备式(I)化合物的方法:

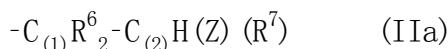


其中

n为1;

m为1或2,

R¹为式(IIa)的取代基



其中

(1) 和 (2) 指示碳原子的编号, 其中C₍₁₎结合至式(I)中所述的中心磷原子, 并且Z是选自由以下各项组成的组的取代基: -CN、-(CO)R⁸、-(CO)OR⁸、-(CO)N(R⁸)₂、-(SO₂)R⁸、-(PO)(R⁸)₂、-(PO)(OR⁸)₂、-(PO)(OR⁸)(R⁸)、或2-吡啶基,

R⁶和R⁷每个取代基独立地为氢、Z或R⁸, 且

R⁸独立于可能存在于式(IIa)的取代基中的另外的取代基R⁸, 为C₁-C₄-烷基、C₂-C₄-烯基或C₆-C₁₄-芳基, 或者两个取代基R⁸不论是否都为取代基Z的一部分或者属于从Z、R⁶和R⁷中选择的不同取代基, 在一起为C₁-C₄-烷二基或C₂-C₄-烯二基或者可替代地在式(IIa)的取代基中存在两个取代基-(CO)R⁸的情况下在一起为-O-或-NR⁴-,

其中, 所述C₁-C₄-烷基、C₂-C₄-烯基、C₁-C₄-烷二基和C₂-C₄-烯二基取代基是

- 不被选自由以下各项组成的组的非连续官能团中断、被其中断一次、两次或多于两次:

-O-、-NR⁴-、-CO-、-O(CO)-、(CO)O-或-O(CO)O-,

以及

- 不被选自由以下各项组成的组的取代基取代、另外地或可替代地取代一次、两次或多于两次:

氧代、羟基、卤素、氰基、C₆-C₁₄-芳基、C₁-C₄-烷基、C₁-C₄-烷氧基、C₂-C₄-烯基、PO(OR⁵)₂、-N(R⁴)₂、-CO₂N(R⁵)₂、-Si(OR⁵)_y(R⁵)_{3-y}、-OSi(OR⁵)_y(R⁵)_{3-y}, 其中y=1、2或3, 以及

R²和R³彼此独立地为芳基或杂环基、烷基或烯基

其中, R²和R³的前述烷基和烯基取代基为

- 不被从由下列基团组成的组中选择的非连续官能团中断、被其中断一次、两次或多于两次:

-O-、-NR⁴-、-CO-、-OCO-、-O(CO)O-、NR⁴(CO)-、-NR⁴(CO)O-、O(CO)NR⁴-、-NR⁴(CO)NR⁴-,

和

- 不被从由杂环二基和芳基二基组成的组中选择的二价残基中断、或者被其中断一次、两次或多于两次,

和

- 不被从由下列基团组成的组中选择的取代基取代、或者被其取代一次、两次或多于

两次：

氧代、羟基、卤素、氨基、 C_6-C_{14} -芳基；杂环基、 C_1-C_8 -烷氧基、 C_1-C_8 -烷基硫基、-COOM、-SO₃M、-PO₃M₂、-SO₂N(R⁴)₂、-NR⁴SO₂R⁵、-N(R⁴)₂-、-N⁺(R⁴)₃An⁻、-CO₂N(R⁴)₂、-COR⁴-、-OCOR⁵、-O(CO)OR⁵、NR⁴(CO)R⁴、-NR⁴(CO)OR⁴、O(CO)N(R⁴)₂、-NR⁴(CO)N(R⁴)₂，

其中，在所有使用的式子中

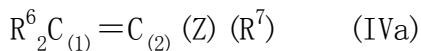
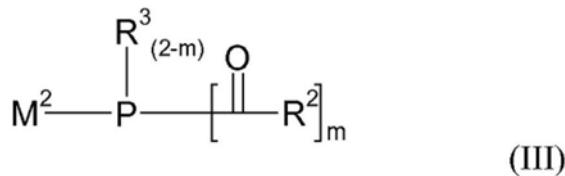
R⁴独立地选自由氢、 C_1-C_8 -烷基、 C_6-C_{14} -芳基和杂环基组成的组或者N(R⁴)₂作为整体为含N的杂环，

R⁵独立地选自由 C_1-C_8 -烷基、 C_6-C_{14} -芳基和杂环基组成的组或者N(R⁵)₂作为整体为含N的杂环，

M为氢、或1/q当量的q-价金属离子或为铵离子或胍鎓离子或伯、仲、叔或季有机铵离子，和

An⁻为1/p当量的p-价阴离子；

所述方法至少包含以下步骤：使式(III)的化合物与式(IVa)的化合物反应，



其中，在式(III)和(IVa)中

(1)、(2)、R²、R³、R⁶、R⁷、R⁸、m、和Z具有与针对上述式(I)和(IIa)描述的相同含义，并且其中在式(III)中，

M²为氢、或为铵离子或杂环基鎓阳离子、胍鎓离子或伯、仲、叔或季有机铵离子，且

其中，如果M²为氢，所述反应在碱的存在下进行，其中所述碱选自氨、伯胺、仲胺或叔胺、以及N-杂芳族化合物。

2. 根据权利要求1所述的方法，其中如果M²为1/q当量的q-价金属离子或季有机铵离子或杂环基鎓阳离子，在反应之后加入酸，以将中间体质子化。

3. 根据权利要求1所述的方法，其中在式(IVa)和(I)中，R¹为式(IIa)的取代基，

m为1或2，并且

Z为从由-CN、-(CO)R⁸、-(CO)OR⁸、-(CO)N(R⁸)₂、-(SO₂)R⁸、-(PO)(R⁸)₂、-(PO)(OR⁸)₂、-(PO)(OR⁸)R⁸、或2-吡啶基组成的组中选择的取代基，

R⁶和R⁷彼此独立地为氢、Z或R⁸，并且

R⁸独立于可能存在于式(IIa)的取代基中的另外的取代基R⁸，为C₁-C₄-烷基、C₂-C₄-烯基或C₆-C₁₄-芳基，或者两个取代基R⁸不论是否都为取代基Z的一部分或者属于从Z、R⁶和R⁷中选择的不同取代基，在一起为C₁-C₄-烷二基或C₂-C₄-烯二基或者可替代地在式(IIa)的取代基中存在两个取代基-(CO)R⁸的情况下在一起为-O-或-NR⁴-，

其中，所述C₁-C₄-烷基、C₂-C₄-烯基、C₁-C₄-烷二基和C₂-C₄-烯二基取代基为

• 不被从由下列基团组成的组中选择的非连续官能团中断或被其中断一次：

-O-、-NR⁴-、-CO-、-O(CO)-、(CO)O-或-O(CO)O-，

和

- 不被从由下列基团组成的组中选择的取代基取代、另外地或可替代地被其取代一次、两次或多于两次：

氧代、羟基、卤素、氰基、 C_6-C_{14} -芳基、 C_1-C_4 -烷基、 C_1-C_4 -烷氧基、 C_2-C_4 -烯基、 $PO(OR^5)_2$ 、 $-N(R^4)_2$ 、 $-CO_2N(R^5)_2$ 、 $-Si(OR^5)_y(R^5)_{3-y}$ 、 $-OSi(OR^5)_y(R^5)_{3-y}$ ，其中 $y=1, 2$ 或 3 。

- 4. 根据权利要求1所述的方法，其中在式(IVa)和(I)的化合物中， R^1 为式(IIa)的取代基，

m 为1或2，并且

Z 为从由 $-CN$ 、 $-(CO)R^8$ 、 $-(CO)OR^8$ 、 $-(CO)N(R^8)_2$ 、 $-(SO_2)R^8$ 、 $-(PO)(R^8)_2$ 、 $-(PO)(OR^8)_2$ 、或2-吡啶基组成的组中选择的取代基，

R^6 为氢

R^7 为氢、 Z 或 R^8 ，且

R^8 独立于可能存在于式(IIa)的取代基中的另外的取代基 R^8 ，为 C_1-C_4 -烷基、 C_2-C_4 -烯基或者两个取代基 R^8 不论是否都为取代基 Z 的一部分或者属于从 Z 、 R^6 和 R^7 中选择的不同取代基，在一起为 C_1-C_4 -烷二基或 C_2-C_4 -烯二基或者可替代地在式(IIa)的取代基中存在两个取代基 $-(CO)R^8$ 的情况下在一起为 $-O-$ 或 $-NR^4-$ ，

其中，所述 C_1-C_4 -烷基、 C_2-C_4 -烯基、 C_1-C_4 -烷二基和 C_2-C_4 -烯二基取代基为

- 不被从由下列基团组成的组中选择的非连续官能团中断或被其中断一次：

$-O-$ 、 $-NR^4-$ 、 $-CO-$ ，

和

- 不被从由下列基团组成的组中选择的取代基取代、或者被其取代一次、两次或多于两次：

氧代、羟基、 C_1-C_4 -烷氧基、 C_2-C_4 -烯基、 $PO(OR^5)_2$ 、 $-N(R^4)_2$ 、 $-CO_2N(R^5)_2$ 、 $-Si(OR^5)_y(R^5)_{3-y}$ 、 $-OSi(OR^5)_y(R^5)_{3-y}$ ，其中 $y=1, 2$ 或 3 。

- 5. 根据权利要求1所述的方法，其中在式(IVa)和(I)的化合物中， R^1 为式(IIa)的取代基，

m 为1或2，并且

Z 为从由 $-CN$ 、 $-(CO)R^8$ 、 $-(CO)OR^8$ 、 $-(CO)N(R^8)_2$ 、 $-(SO_2)R^8$ 、 $-(PO)(R^8)_2$ 、 $-(PO)(OR^8)_2$ 、或2-吡啶基组成的组中选择的取代基，

R^6 为氢

R^7 为氢、 Z 或 R^8 ，且

R^8 独立于可能存在于式(IIa)的取代基中的另外的取代基 R^8 ，为 C_1-C_4 -烷基、 C_2-C_4 -烯基或者两个取代基 R^8 不论是否都为取代基 Z 的一部分或者属于从 Z 、 R^6 和 R^7 中选择的不同取代基，在一起为 C_1-C_4 -烷二基或 C_2-C_4 -烯二基或者可替代地在式(IIa)的取代基中存在两个取代基 $-(CO)R^8$ 的情况下在一起为 $-O-$ 或 $-NR^4-$ ，

其中，所述 C_1-C_4 -烷基、 C_2-C_4 -烯基、 C_1-C_4 -烷二基和 C_2-C_4 -烯二基取代基为

- 不被从由下列基团组成的组中选择的非连续官能团中断或被其中断一次：

$-O-$ 、 $-NR^4-$ 、 $-CO-$ ，

和

- 不被从由下列基团组成的组中选择的取代基取代、或者被其取代一次、两次或多于

两次：

氧代、羟基、 C_1-C_4 -烷氧基、 C_2-C_4 -烯基、 $PO(OR^5)_2$ 、 $-N(R^4)_2$ 、 $-CO_2N(R^5)_2$ 、 $-Si(OR^5)_y$
 $(R^5)_{3-y}$ 、 $-OSi(OR^5)_y(R^5)_{3-y}$ ，其中 $y=1, 2$ 或 3 。

6. 根据权利要求1所述的方法，其中，在式(I)和(III)的化合物中，

m 为1或2，并且

R^2 为 C_6-C_{14} -芳基或杂环基，或者

为 C_1-C_{18} -烷基或 C_2-C_{18} -烯基

其中， R^2 的前述取代基 C_1-C_{18} -烷基或 C_2-C_{18} -烯基不被从由下列基团组成的组中选择的非连续官能团中断或被其中断一次、两次或多于两次：

$-O-$ 、 $-NR^4-$ 、 $-CO-$ 、 $NR^4(CO)-$ 、 $-NR^4(CO)O-$ ，

并且其不被从由下列基团组成的组中选择的取代基取代、或者被其取代一次、两次或多于两次：

卤素、氰基、 C_6-C_{14} -芳基；杂环基、 C_1-C_8 -烷氧基、 C_1-C_8 -烷基硫基、 $-COOM$ 、 $N(R^4)_2-$ 、 $-N^+$
 $(R^4)_3An^-$ 、 $-CO_2N(R^4)_2$ ，

其中

R^4 独立地选自由氢、 C_1-C_8 -烷基、 C_6-C_{14} -芳基和杂环基组成的组，或者 $N(R^4)_2$ 作为整体为含N的杂环，

R^5 独立地选自由 C_1-C_8 -烷基、 C_6-C_{14} -芳基和杂环基组成的组，或者 $N(R^5)_2$ 作为整体为含N的杂环，

M 为氢、锂、钠、钾、二分之一当量的钙、锌或铁(II)、或三分之一当量的铝(III)或为铵离子或伯、仲、叔或季有机铵离子，并且

An^- 为 $1/p$ 当量的 p -价阴离子。

7. 根据权利要求1所述的方法，其中

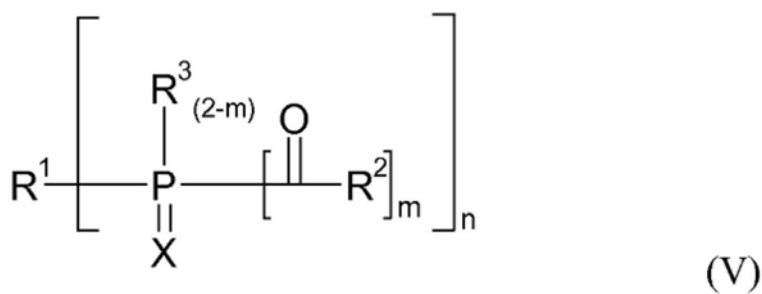
m 为2，且

R^2 为 C_6-C_{14} -芳基。

8. 根据权利要求1所述的方法，其中所述方法在溶剂中进行，所述溶剂选自芳族溶剂、醚、 C_1-C_8 单、二或三醇或醚醇、酰胺类、砜类、酯类和水或前述溶剂的混合物。

9. 根据权利要求1所述的方法，其中相对于式(III)的化合物，所述碱的量在0.0001~100mol当量的范围内。

10. 一种用于制备式(V)的化合物的方法，



其中

R^1 、 R^2 、 R^3 、 n 和 m 具有针对权利要求1中式(I)描述的含义，且

X 为氧或硫，

所述方法包括：

- a) 通过权利要求1所述的方法制备式(I)的化合物,以及
- b) 将所述式(I)的化合物与氧化剂或硫化剂反应。

用于制备酰基磷烷的方法

[0001] 本申请是申请日为2013年9月30日的题为“用于制备酰基磷烷的方法”的中国专利申请No.201380051352.3的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及一种通用的(versatile)、高效的用于制备单酰基磷烷和双酰基磷烷以及用于制备它们相应的氧化物或硫化物的方法。本发明还涉及可以由所述方法获得的新型光引发剂。

背景技术

[0003] 携带有其它功能化取代基的光引发剂(特别是单酰基磷烷氧化物和双酰基磷烷氧化物)已经吸引了显著的商业关注,这是因为相对于发生光诱导裂解的波长可调节的或者为避免例如在食品包装中迁移而可连接至其它添加剂(如敏化剂、稳定剂或表面活性剂)的光引发剂是非常需要的。

[0004] 在过去的十年中,已经公布了用来实现这些目标的很多方法。

[0005] EP 1 135 399 A公开了一种用于制备单酰基磷烷和双酰基磷烷以及它们各自的氧化物和硫化物的方法,该方法包含以下步骤:在适合的情况下在催化剂的存在下,使取代的单卤代磷烷或二卤代磷烷与碱金属或者镁和锂的组合反应,进一步使所获得的金属化磷烷与羧酸卤化物反应并且最后使用硫或氧转移氧化剂氧化所获得的单酰基磷烷或双酰基磷烷。

[0006] 由W005/014605A可知通过一种包含如下步骤的方法制备双酰基磷烷:首先,在质子源的存在下在溶剂中使单卤代磷烷或二卤代磷烷与碱金属反应,然后使由此获得的磷烷与羧酸卤化物反应。

[0007] W02006/056541A公开了一种用于制备双酰基磷烷的方法,该方法包含以下步骤:使用钠还原元素磷或三卤化磷 $P(Hal)_3$ 以获得磷化钠 Na_3P ,然后添加空间大体积醇(sterically bulky alcohol)以获得磷化钠 $NaPH_2$,使所述磷化钠与两当量的羧酸卤化物反应以获得双酰基磷化钠,并且最后使所述双酰基磷化钠与亲电子试剂反应以获得双酰基磷烷。

[0008] W02006/074983A公开了通过以下步骤用于制备双酰基磷烷的方法:首先在非质子溶剂中在叔脂族胺或芳族胺的存在下在压力下在20~200°C的温度下使用氢催化还原一氯膦或二氯膦以获得相应的无卤素磷烷,随后使所述磷烷与羧酸卤化物反应以获得单酰基磷烷或双酰基磷烷。

[0009] 但是,由于磷原子上的非酰基取代基的变化,前述方法需要以下之一:

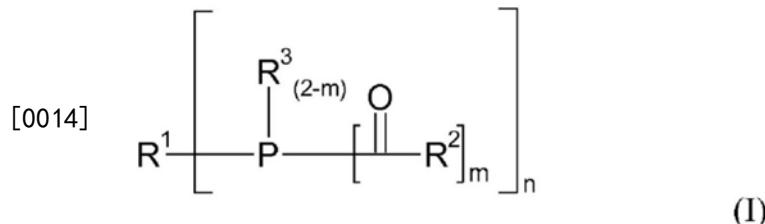
[0010] • 在首先的还原或金属化步骤中,初始采用的已经携带有此类取代基的有机单卤代磷烷或二卤代磷烷显著地降低了可能取代模式的可变性,

[0011] • 如果例如采用了磷化钠 $NaPH_2$,在有待引入的取代基上携带有反应性卤素官能团的亲电子化合物的使用使得此种方法在商业上不那么具有吸引力。

[0012] 因此,仍然需要一种高效且通用的方法来制备官能化的单酰基磷烷或双酰基磷烷以及它们各自的氧化物和硫化物。

发明内容

[0013] 现在发现了一种用于制备式(I)的化合物的方法:



[0015] 其中

[0016] n为整数,优选为整数1~6,更优选为1、2、3或4,并且甚至更优选1或2;

[0017] m为1或2,

[0018] 如果n为1,R¹为式(IIa)的取代基

[0019] -C₍₁₎R⁶-C₍₂₎H(Z)(R⁷) (IIa)

[0020] 其中,

[0021] (1)和(2)指示碳原子的编号,由此C₍₁₎结合至式(I)中描绘的中心磷原子,并且

[0022] Z表示从由-CN、-NO₂、-(CO)H、-(CO)R⁸、-(CO)OH、-(CO)OR⁸、-(CO)NH₂、-(CO)NH(R⁸)、-(CO)N(R⁸)₂、-(SO₂)R⁸、-(PO)(R⁸)₂、-(PO)(OR⁸)₂、-(PO)(OR⁸)(R⁸)或杂芳基组成的组中选择的取代基,

[0023] R⁶和R⁷每个取代基独立地为氢、Z或R⁸,且

[0024] R⁸独立于可能存在于式(IIa)的取代基中的另外的取代基R⁸,为烷基、烯基或芳基,或者两个取代基R⁸(不论它们是否都为取代基Z的一部分或者属于从Z、R⁶和R⁷中选择的不同取代基)一起为烷二基或烯二基或者可替代地在式(IIa)的取代基中存在两个取代基-(CO)R⁸的情况下一起为-O-或-NR⁴-,

[0025] 由此烷基、烯基、芳基、烷二基和烯二基取代基是

[0026] •不被从由下列基团构成的组中选择的非连续官能团中断,或被其中断一次、两次或多于两次:

[0027] -O-、-S-、-SO₂-、-SO-、-SO₂NR⁴-、NR⁴SO₂-、-NR⁴-、-CO-、-O(CO)-、(CO)O-、-O(CO)O-、-NR⁴(CO)NR⁴-、NR⁴(CO)-、-(CO)NR⁴-、-NR⁴(CO)O-、-O(CO)NR⁴-、-Si(R⁵)₂-、-OSi(R⁵)₂-、-OSi(R⁵)₂O-、-Si(R⁵)₂O-,

[0028] 以及

[0029] •不被从由杂环二基和芳基二基组成的组中选择的二价残基中断、另外地或可替代地被其中断一次、两次或多于两次,

[0030] 以及

[0031] •不被从由下列基团组成的组中选择的取代基取代、另外地或可替代地被其取代一次、两次或多于两次:

[0032] 氧代、羟基、卤素、氰基、叠氮基、C₆-C₁₄-芳基、C₁-C₈-烷氧基、C₁-C₈-烷基硫基、-SO₃M、-COOM、PO₃M₂、-PO(N(R⁵)₂)₂、PO(OR⁵)₂、-SO₂N(R⁴)₂、-N(R⁴)₂、-CO₂N(R⁵)₂、-COR⁴、-OCOR⁴、-

$NR^4(CO)R^5$ 、 $-(CO)OR^4$ 、 $-NR^4(CO)N(R^4)_2$ 、 $-Si(OR^5)_y(R^5)_{3-y}$ 、 $-OSi(OR^5)_y(R^5)_{3-y}$ ($y=1, 2$ 或 3) 以及
还优选的 $-N(R^4)_3^+An^-$ ，或者

[0033] 或者如果n为1, R^1 为式 (IIb)、(IIc) 或 (IId) 的取代基

[0034] $-C_{(1)}R^6_2-N(R^8)_2$ (IIb)

[0035] $-C_{(1)}R^6_2-NH(R^8)$ (IIc)

[0036] $-(C_{(1)}=O)-NHR^8$ (IId)

[0037] 其中

[0038] (1) 指示结合至式 (I) 中描绘的中心磷原子的碳原子, 和

[0039] 如果n>1, 特别是2~6, 优选2、3或4, 或在另一个实施方式中为2, R^1 为式 (IIe) 或 (IIIf) 的取代基

[0040] $R^* [C_{(2)}HR^9-C_{(1)}(R^9)_2^-]_n$ (IIe)

[0041] $R^{**} [NH-(C_{(1)}=O)-]_n$ (IIIf)

[0042] 由此, 在式 (IIe) 中

[0043] R^* 为

[0044] 从由 $-CO-$ 和 $-SO_2-$ (对于n=2) 组成的组中选择的二价取代基, 或者

[0045] 从由杂芳基-n-基和 $R^{10}(-Het-(C=O)-)_n$ 组成的组中选择的n价取代基, 其中Het独立地为0或 NR^4 且 R^{10} 为烷烃-n-基、烯烃-n-基或芳基-n-基并且其中羰基碳结合至 $C_{(2)}$ 碳原子

[0046] 由此, 前述 R^{10} 的烷烃-n-基和烯烃-n-基为

[0047] • 不被从由下列基团组成的组中选择的非连续官能团中断, 或被其中断一次、两次或多于两次:

[0048] $-O-、-NR^4-、-CO-、-O(CO)-、-(CO)O-、NR^4(CO)-、-(CO)NR^4-$

[0049] 和

[0050] • 不被芳基二基中断、另外地或可替代地被其中断一次、两次或多于两次,

[0051] 和

[0052] • 不被从由下列基团组成组中选择的取代基取代、另外地或可替代地被其取代一次、两次或多于两次:

[0053] 羟基、 C_1-C_8 -烷氧基、 $-COOM$ 、 $-N(R^4)_2$ 、 $-CO_2N(R^5)_2$ 、 $-COR^4$ 、 $-OCOR^4$ 、 $-NR^4(CO)R^5$ 、 $-(CO)OR^4$,

[0054] (1) 和 (2) 指示碳原子的编号, 由此n个 $C_{(1)}$ 碳原子中的每一个通过括号右侧所示的键“-”结合至式 (I) 中描绘的中心磷原子, 以及

[0055] R^9 彼此独立地为氢、烷基、烯基或芳基或者两个取代基 R^9 (不论它们是否均结合至 $C_{(2)}$) 一起为烷二基或烯二基

[0056] 由此, 前述的 R^9 的烷基、烯基、烷烃-n-基和烯烃-n-基取代基为

[0057] • 不被从由下列基团组成的组中选择的非连续官能团中断, 或被其中断一次、两次或多于两次:

[0058] $-O-、-S-、-SO_2-、-SO-、-SO_2NR^4-、NR^4SO_2-、-NR^4-、-CO-、-O(CO)-、(CO)O-、-O(CO)O-、-NR^4(CO)NR^4-、NR^4(CO)-、-(CO)NR^4-、-NR^4(CO)O-、-O(CO)NR^4-、-Si(R^5)_2^-、-OSi(R^5)_2^-、-OSi(R^5)_2O^-、-Si(R^5)_2O^-$,

[0059] 和

[0060] • 不被从由杂环二基和芳基二基组成的组中选择的二价残基中断、另外地或可替代地被其中断一次、两次或多于两次，

[0061] 和

[0062] • 不被从由下列基团组成的组中选择的取代基取代、另外地或可替代地被其取代一次、两次或多于两次：

[0063] 氧代、羟基、卤素、氰基、叠氮基、 C_6-C_{14} -芳基、 C_1-C_8 -烷氧基、 C_1-C_8 -烷基硫基、- SO_3M 、- $COOM$ 、 PO_3M_2 、- $PO(N(R^5))_2$ 、 $PO(OR^5)_2$ 、- $SO_2N(R^4)_2$ 、- $N(R^4)_2$ 、- $CO_2N(R^5)_2$ 、- COR^4 、- $OCOR^4$ 、- $NR^4(CO)R^5$ 、- $(CO)OR^4$ 、- $NR^4(CO)N(R^4)_2$ 、- $Si(OR^5)_y(R^5)_{3-y}$ 、- $OSi(OR^5)_y(R^5)_{3-y}$ (其中 $y=1, 2$ 或 3) 以及还优选的- $N(R^4)_3^+An^-$ ，

[0064] 以及由此在式 (IIIf) 中

[0065] R^{**} 为从由烷烃- n -基、烯烃- n -基和芳基- n -基组成的组中选择的 n -价取代基，其中 R^{**} 结合至氮原子

[0066] 由此，前述的烷烃- n -基和烯烃- n -基取代基为

[0067] • 不被从由下列基团组成的组中选择的非连续官能团中断或被其中断一次、两次或多于两次：

[0068] - $O-$ 、- NR^4- 、- $CO-$ 、- $O(CO)-$ 、- $(CO)O-$ 、- $NR^4(CO)-$ 、- $NR^4(CO)O-$ 、- $NR^4(CO)NR^4-$ 、- $(CO)NR^4-$ 或异氰脲酸酯、氧杂二嗪三酮、脲二酮 (uretdione)、缩二脲或脲基甲酸酯基团，

[0069] 和

[0070] • 不被芳基二基中断、另外地或可替代地被其中断一次、两次或多于两次，

[0071] 和

[0072] • 不被从由下列基团组成的组中选择的取代基取代、另外地或可替代地被其取代一次、两次或多于两次：

[0073] 羟基、- NCO 、 C_1-C_8 -烷氧基、- $N(R^4)_2$ 、- $CO_2N(R^5)_2$ 、- COR^4 、- $OCOR^4$ 、- $NR^4(CO)R^5$ 、- $(CO)OR^4$ ，

[0074] (1) 指示碳原子的编号，由此 n 个 $C_{(1)}$ 碳原子的每一个通过括号右侧所示的键“-”结合至式 (I) 中描绘的中心磷原子，以及

[0075] R^2 和 R^3 彼此独立地为芳基或杂环基、烷基或烯基

[0076] 由此， R^2 和 R^3 的前述烷基和烯基取代基为

[0077] • 不被从由下列基团组成的组中选择的非连续官能团中断或被其中断一次、两次或多于两次：

[0078] - $O-$ 、- NR^4- 、- $CO-$ 、- $OCO-$ 、- $O(CO)O-$ 、- $NR^4(CO)-$ 、- $NR^4(CO)O-$ 、- $O(CO)NR^4-$ 、- $NR^4(CO)NR^4-$ ，

[0079] 和

[0080] • 不被从由杂环二基或芳基二基组成的组中选择的二价残基中断、另外地或可替代地被其中断一次、两次或多于两次，

[0081] 和

[0082] • 不被从由下列基团组成的组中选择的取代基取代、另外地或可替代地被其取代一次、两次或多于两次：

[0083] 氧代、羟基、卤素、氰基、 C_6-C_{14} -芳基；杂环基、 C_1-C_8 -烷氧基、 C_1-C_8 -烷基硫基、-

COOM、-SO₃M、-PO₃M₂、-SO₂N(R⁴)₂、-NR⁴SO₂R⁵、-N(R⁴)₂⁻、-N⁺(R⁴)₃An⁻、-CO₂N(R⁴)₂、-COR⁴-、-OCOR⁵、-O(CO)OR⁵、NR⁴(CO)R⁴、-NR⁴(CO)OR⁴、O(CO)N(R⁴)₂、-NR⁴(CO)N(R⁴)₂，

[0084] 由此,在所有使用的式子中

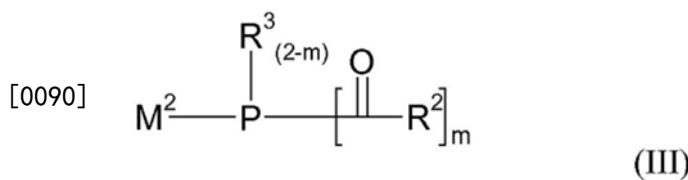
[0085] R⁴独立地选自由氢、C₁-C₈-烷基、C₆-C₁₄-芳基和杂环基组成的组或者N(R⁴)₂作为整体为含N的杂环，

[0086] R⁵独立地选自由C₁-C₈-烷基、C₆-C₁₄-芳基和杂环基组成的组或者N(R⁵)₂作为整体为含N的杂环，

[0087] M为氢、或1/q当量的q-价金属离子或为铵离子或胍鎓离子或伯、仲、叔或季有机铵离子,特别是式[N(C₁-C₁₈-烷基)_sH_t]⁺的那些,其中s为1、2或3且t为(4-s),和

[0088] An⁻为1/p当量的p-价阴离子。

[0089] 所述方法至少包含以下步骤:如果n为1,使式(III)的化合物与(式(IVa)、(IVb)、(IVc)或(IVd)的化合物反应,如果n>1,使式(III)的化合物与式(IVe)或(IVf)的化合物反应,



[0091] R⁶C₍₁₎=C₍₂₎(Z)(R⁷) (IVa)

[0092] R⁶C₍₁₎=N⁺(R⁸)₂An⁻ (IVb)

[0093] R⁶C₍₁₎=NR⁸ (IVc)

[0094] R⁸-NCO (IVd)

[0095] R*[R⁹C₍₂₎=C₍₁₎(R⁹)₂]_n (IVe)

[0096] R**[NCO]_n (IVf)

[0097] 其中,在式(III)和(IVa)~(IVf)中

[0098] (1)、(2)、R²、R³、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R*、R**、n、m、An⁻和Z具有与上述式(I)和(IIa)~(IIf)中描述的相同含义,以及

[0099] 其中在式(II)中,

[0100] M²为氢、或1/q当量的q-价金属离子或为铵离子或杂环基鎓(heterocyclyium)阳离子、胍鎓离子或伯、仲、叔或季有机铵离子,特别是式[N(C₁-C₁₈-烷基)_sH_t]⁺的那些,其中s为1、2或3且t为(4-s),以及

[0101] 由此,如果M²为氢,该反应在碱的存在下进行。

[0102] 在一个实施方式中,在M²为1/q当量的q-价金属离子或季有机铵离子或杂环基鎓阳离子时,在反应之后加入酸,优选在水或含水参考体系中在25°C下测量的pKa为5以下的酸,以将中间体质子化。

[0103] 式(I)的化合物可以通过标准操作(例如烷基化、亲核取代、用酸质子化、用碱去质子化、可选地随后进行离子交换等)来进行进一步的官能化以获得式(I)的其它化合物。

[0104] 在实施例中给出了进一步的详细信息。

[0105] 本发明的范围涵盖了上面和下面阐述的取代基定义、参数和说明在一般意义上或在偏好或优选实施方式的领域内彼此的所有组合,即,也涵盖在特定领域和偏好领域之间

的任何组合。

[0106] 在本文中无论何时使用的术语“包括(including)”、“例如(e.g.)”、“如(such as)”和“如(like)”分别是意指“包括但不限于”或“例如但不限于”的含义。

[0107] 如本文所使用的,且除非另外特别说明,芳基是指碳环芳族取代基,由此所述碳环、芳族取代基是未被取代的或每环被最多五个相同或不同的取代基所取代。例如且优选地,所述取代基选自由氟、溴、氯、碘、硝基、氰基、甲酰基或被保护的甲酰基、羟基或被保护的羟基、 C_1-C_8 -烷基、 C_1-C_8 -卤代烷基、 C_1-C_8 -烷氧基、 C_1-C_8 -卤代烷氧基、 C_6-C_{14} -芳基(特别是苯基和萘基)、二(C_1-C_8 -烷基)氨基、(C_1-C_8 -烷基)氨基、CO(C_1-C_8 -烷基)、OCO(C_1-C_8 -烷基)、NHCO(C_1-C_8 -烷基)、N(C_1-C_8 -烷基)CO(C_1-C_8 -烷基)、CO(C_6-C_{14} -芳基)、OCO(C_6-C_{14} -芳基)、NHCO(C_6-C_{14} -芳基)、N(C_1-C_8 -烷基)CO(C_6-C_{14} -芳基)、COO-(C_1-C_8 -烷基)、COO-(C_6-C_{14} -芳基)、CON(C_1-C_8 -烷基)₂或CONH(C_1-C_8 -烷基)、CO₂M、CONH₂、SO₂NH₂、SO₂N(C_1-C_8 -烷基)₂、SO₃M和PO₃M₂组成的组。

[0108] 在优选的实施方式中,所述碳环、芳族取代基是未被取代的或每环被至多三个相同或不同的从由氟、氯、氰基、 C_1-C_8 -烷基、 C_1-C_8 -卤代烷基、 C_1-C_8 -烷氧基、 C_1-C_8 -卤代烷氧基、 C_6-C_{14} -芳基(特别是苯基)组成的组中选择的取代基取代。

[0109] 在更优选的实施方式中,所述碳环、芳族取代基是未被取代的或每环被至多三个相同或不同的从由氟、 C_1-C_8 -烷基、 C_1-C_8 -全氟烷基、 C_1-C_8 -烷氧基、 C_1-C_8 -全氟烷氧基、和苯基组成的组中选择的取代基取代。

[0110] 以上给出的定义(包括它们的偏好领域)也类似地适用于芳基二基和芳基-n-基取代基。优选的芳基取代基是 C_6-C_{14} -芳基取代基,更优选苯基、萘基、菲基和蒽基。术语 C_6-C_{14} 指示相应的碳环、芳族环体系的碳原子数为6~14。上面提到的可能的和优选的取代模式也同样适用。

[0111] 如本文所使用的且除非另有特别说明,杂环基表示杂环脂族、芳族或混合的脂族和芳族取代基,其中每环没有或有一个、两个或三个骨架原子但是在整个环状体系中仅有至少一个骨架原子是从由氮、硫和氧组成的组中选择的杂原子,其未被取代或每环被至多五个相同或不同的取代基取代,由此所述取代基选自与上述针对碳环芳族取代基(包括偏好领域)给出的相同组。

[0112] 优选的杂环基取代基和杂芳基取代基分别为吡啶基、恶唑基、噻吩基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、呋喃基、吲哚基、哒嗪基、吡嗪基、咪唑基、嘧啶基和喹啉基,它们未被取代或者被一个、两个或三个从由氟、 C_1-C_8 -烷基、 C_1-C_8 -全氟烷基、 C_1-C_8 -烷氧基、 C_1-C_8 -全氟烷氧基、和苯基组成的组中选择的取代基取代。

[0113] 以上给出的定义(包括它们的偏好领域)也类似地适用于杂环基鎓阳离子(heterocyclium cation)和杂芳基鎓阳离子(heteroarylium cation)和二价杂环二基和杂芳基二基取代基。

[0114] 优选的杂环基鎓阳离子是N-(C_1-C_8 -烷基)咪唑鎓或吡啶鎓阳离子。

[0115] 如本文所使用的且除非另有特别说明,被保护的甲酰基是通过转化为缩醛胺、缩醛或混合的缩醛胺缩醛而被保护的甲酰基取代基,由此所述缩醛胺、缩醛或混合的缩醛胺缩醛为非环状或环状。

[0116] 例如且优选地,被保护的甲酰基是1,1-(2,4-二氧环戊烷二基)。

[0117] 如本文所使用的且除非另有特别说明,被保护的羟基是通过转化为缩酮、缩醛或混合缩醛胺缩醛而被保护的羟基,由此所述缩醛胺、缩醛或混合缩醛胺缩醛为非环状或环状。被保护的羟基的一个具体例子是四氢吡喃基(0-THP)。

[0118] 如本文所使用的,且除非另有特别说明,烷基、烷二基、烯基、烯二基、烷烃-n-基和烯烃-n-基是直链的、部分或整体环状的、支链或无支链的。

[0119] 术语C₁-C₁₈-烷基是指除了C₁-C₁₈-烷基取代基可选存在的取代基的碳原子之外直链的、部分或整体环状的、支链或无支链的烷基取代基含有1~18个碳原子。其类似地适用于烷二基、烯基、烯二基、烷烃-n-基和烯烃-n-基以及具有指示数目碳原子的其他取代基。

[0120] 为避免疑义,术语烯基表示包含至少一个碳-碳双键的取代基,而不管该碳-碳双键在所述直链的、部分或整体环状的、支链或无支链的取代基中的位置。

[0121] C₁-C₄-烷基的具体例子为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基。C₁-C₈-烷基的其它例子为正戊基、环己基、正己基、正庚基、正辛基、异辛基。C₁-C₁₈-烷基的其它例子为降冰片基、金刚烷基、正癸基、正十二烷基、正十六烷基、正十八烷基。

[0122] C₁-C₈-烷二基-取代基的具体例子为亚甲基、1,1-亚乙基、1,2-亚乙基、1,1-亚丙基、1,2-亚丙基、1,3-亚丙基、1,1-亚丁基、1,2-亚丁基、2,3-亚丁基和1,4-亚丁基、1,5-亚戊基、1,6-亚己基、1,1-亚环己基、1,4-亚环己基、1,2-亚环己基和1,8-亚辛基。

[0123] C₁-C₄-烷氧基-取代基的具体例子为甲氧基、乙氧基、异丙氧基、丙氧基、正丁氧基和叔丁氧基。C₁-C₈-烷氧基的其它例子为环己基氧基。

[0124] C₂-C₁₈-烯基和C₂-C₈-烯基-取代基的具体例子为烯丙基、3-丙烯基和丁烯-2-基。

[0125] 如上文中使用的,C₁-C₈-卤代烷基和C₁-C₈-卤代烷氧基是被卤素原子取代一次、多于一次或完全取代的C₁-C₈-烷基和C₁-C₈-烷氧基取代基。完全被氟取代的取代基分别被称为C₁-C₈-全氟烷基和C₁-C₈-全氟烷氧基。

[0126] C₁-C₈-卤代烷基-取代基的具体例子为三氟甲基、2,2,2-三氟乙基、氯甲基、氟甲基、溴甲基、2-溴乙基、2-氯乙基、九氟丁基和正-全氟辛基。

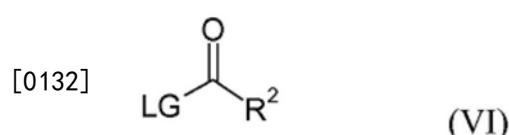
[0127] 本发明所述的方法需要采用式(III)的化合物,此类化合物可以以任何本身已知的方式来制备,例如且优选的通过如下步骤来制备:

[0128] A)在溶剂中,可选地在催化剂或活化剂的存在下使元素磷与碱金属或碱土金属接触以获得金属磷化物M³P,其中M³为碱金属或1/2当量的碱土金属,由此所述磷化物通常以聚合形式存在并且因此有时被称为聚磷化物(pholypyrophide);

[0129] B)可选地在催化剂或活化剂的存在下,可选地加入质子源以获得金属二氢磷化物M³PH₂,其取决于质子源可以作为复合物(络合物,complex)存在;

[0130] C)使所述二氢磷化物与以下两者之一反应

[0131] •与两当量的式(VI)的酸卤化物(acid halide)反应以获得其中m为2的式(III)的化合物,



[0133] •或者首先与一当量的式(VI)的酸卤化物(acid halide)反应并随后与一当量的式(VII)反应或反之亦然以获得其中m为1的式(III)的化合物

[0134] $LG-R^3$ (VII)

[0135] 并且针对 M^3 不同于 M^2 的程度,进一步与式(VIII)的金属盐或式(IX)的酸反应

[0136] M^2Hal_q (VIII)

[0137] 其中 q 表示金属离子 M^2 的化合价,

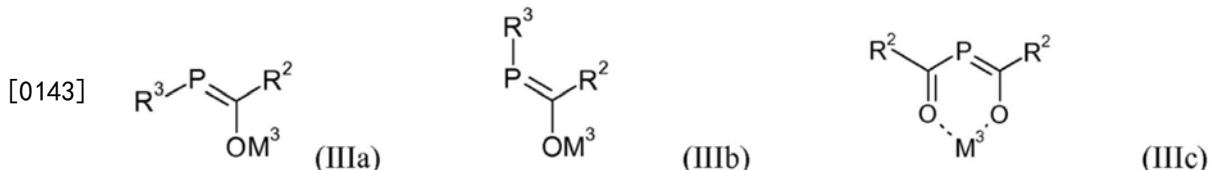
[0138] HAn (IX)

[0139] 其中 An 为 $1/p$ 当量的 p -价阴离子。

[0140] 由此,在式(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)和(VIII)中, R^2 、 R^3 、 m 和 M^2 具有与上文针对式(I)给出的相同含义并且 LG 表示离去基团,优选氯、溴或碘或 C_1-C_8 -烷基磺酰基氧基。

[0141] 可替代地,其中 $m=1$ 的式(III)的化合物例如且优选地通过如下步骤来制备:在两当量碱的存在下使膦 H_2PR^3 与一当量式(VI)的酸卤化物接触;或者使磷化物 M^3HPR^3 与一当量式(VI)的酸卤化物接触并针对 M^3 不同于 M^2 的程度,进一步与式(VIII)的金属盐反应,由此,在式(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)和(VIII)中, R^2 、 R^3 、 m 和 M^2 具有与上文针对式(I)给出的相同含义并且 LG 表示离去基团,优选氯、溴或碘或 C_1-C_8 -烷基磺酰基氧基。

[0142] 为避免疑义,上文描绘的式(III)的化合物也应涵盖通常在溶液和固体状态下存在且可观察到的它们的异构体式(IIIa)、(IIIb)和(IIIc):



[0144] 上文描绘的式(III)也应涵盖二聚体、三聚体和更高聚集的复合物以及溶剂化物复合物或其中金属被在此描述的化合物络合(复合,complex)的其它化合物。

[0145] 式(IIIa)、(IIIb)和(IIIc)的它们的异构体通常在溶液和固体状态下存在且可观察到。

[0146] 在一个实施方式中,在式(IVa)和(I)的化合物中, R^1 为式(IIa)的取代基, n 为1,且 m 为1或2,优选2,以及

[0147] Z 为从由 $-CN$ 、 $-(CO)R^8$ 、 $-(CO)OR^8$ 、 $-(CO)N(R^8)_2$ 、 $-(SO_2)R^8$ 、 $-(PO)(R^8)_2$ 、 $-(PO)(OR^8)_2$ 、 $-(PO)(OR^8)(R^8)$ 、或2-吡啶基组成的组中选择的取代基,

[0148] R^6 和 R^7 彼此独立地为氢、 Z 或 R^8 ,并且

[0149] R^8 独立于可能存在于式(IIa)的取代基中的另外的取代基 R^8 ,为 C_1-C_4 -烷基、 C_2-C_4 -烯基或 C_6-C_{14} -芳基,或者两个取代基 R^8 (不论它们是否都为取代基 Z 的一部分或者属于从 Z 、 R^6 和 R^7 中选择的不同取代基)一起为 C_1-C_4 -烷二基或 C_2-C_4 -烯二基或者可替代地在式(IIa)的取代基中存在两个取代基 $-(CO)R^8$ 的情况下一起为 $-O-$ 或 $-NR^4-$,

[0150] 由此,所述 C_1-C_4 -烷基、 C_2-C_4 -烯基、 C_1-C_4 -烷二基或 C_2-C_4 -烯二基取代基为

[0151] • 不被从由下列基团组成的组中选择的非连续官能团中断或被其中断一次:

[0152] $-O-$ 、 $-NR^4-$ 、 $-CO-$ 、 $-O(CO)-$ 、 $(CO)O-$ 或 $O(CO)O-$,

[0153] 和

[0154] • 不被从由下列基团组成的组中选择的取代基取代、另外地或可替代地被其取代一次、两次或多于两次:

[0155] 氧代、羟基、卤素、氰基、 C_6-C_{14} -芳基、 C_1-C_4 -烷基、 C_1-C_4 -烷氧基、 C_2-C_4 -烯基、 PO

$(OR^5)_2$ 、 $-N(R^4)_2$ 、 $-CO_2N(R^5)_2$ 、 $-Si(OR^5)_y(R^5)_{3-y}$ 、 $-OSi(OR^5)_y(R^5)_{3-y}$ ($y=1, 2$ 或 3) 和还优选的 $-N(R^4)_3^+An^-$ 。

[0156] 在另一个实施方式中,在式 (IVa) 和 (I) 的化合物中, R^1 为式 (IIa) 的取代基,

[0157] n 为1,且 m 为1或2,优选2,并且

[0158] Z 为从由 $-CN$ 、 $-(CO)OR^8$ 、 $-(CO)N(R^8)_2$ 、 $-(SO_2)R^8$ 、 $-(PO)(R^8)_2$ 、 $-(PO)(OR^8)_2$ 、或2-吡啶基组成的组中选择的取代基,

[0159] R^6 为氢

[0160] R^7 为氢、 Z 或 R^8 ,且

[0161] R^8 独立于可能存在于式 (IIa) 的取代基中的另外的取代基 R^8 ,为 C_1-C_4 -烷基、 C_2-C_4 -烯基或者两个取代基 R^8 (不论它们是否都为取代基 Z 的一部分或者属于从 Z 、 R^6 和 R^7 中选择的不同取代基)一起为 C_1-C_4 -烷二基或 C_2-C_4 -烯二基或者可替代地在式 (IIa) 的取代基中存在两个取代基 $-(CO)R^8$ 的情况下一起为 $-O-$ 或 $-NR^4-$,

[0162] 由此,所述 C_1-C_4 -烷基、 C_2-C_4 -烯基、 C_1-C_4 -烷二基或 C_2-C_4 -烯二基取代基为

[0163] • 不被从由下列基团组成的组中选择的非连续官能团中断或被其中断一次:

[0164] $-O-$ 、 $-NR^4-$ 、 $-CO-$,

[0165] 和

[0166] • 不被从由下列基团组成的组中选择的取代基取代、另外地或可替代地被其取代一次、两次或多于两次:

[0167] 氧代、羟基、 C_1-C_4 -烷氧基、 C_2-C_4 -烯基、 $PO(OR^5)_2$ 、 $-N(R^4)_2$ 、 $-CO_2N(R^5)_2$ 、 $-Si(OR^5)_y(R^5)_{3-y}$ 、 $-OSi(OR^5)_y(R^5)_{3-y}$ ($y=1, 2$ 或 3) 和还优选的 $-N(R^4)_3^+An^-$ 。

[0168] 在另一个实施方式中,在式 (IVa) 和 (I) 的化合物中, R^1 为式 (IIa) 的取代基,

[0169] n 为1,且 m 为1或2,优选2,并且

[0170] Z 为从由 $-CN$ 、 $-(CO)OR^8$ 、 $-(SO_2)R^8$ 、 $-(PO)(R^8)_2$ 、 $-(PO)(OR^8)_2$ 、或2-吡啶基组成的组中选择的取代基,

[0171] R^6 为氢

[0172] R^7 为氢、 Z 或甲基,且

[0173] R^8 独立于可能存在于式 (IIa) 的取代基中的另外的取代基 R^8 ,为 C_1-C_4 -烷基、 C_2-C_4 -烯基或者两个取代基 R^8 (不论它们是否都为取代基 Z 的一部分或者属于从 Z 、 R^6 和 R^7 中选择的不同取代基)一起为 C_1-C_4 -烷二基或 C_2-C_4 -烯二基或者可替代地在式 (IIa) 的取代基中存在两个取代基 $-(CO)R^8$ 的情况下一起为 $-O-$ 或 $-NR^4-$,

[0174] 由此,所述 C_1-C_4 -烷基、 C_2-C_4 -烯基、 C_1-C_4 -烷二基或 C_2-C_4 -烯二基取代基为

[0175] • 不被从由下列基团组成的组中选择的非连续官能团中断或被其中断一次:

[0176] $-O-$ 、 $-NR^4-$,

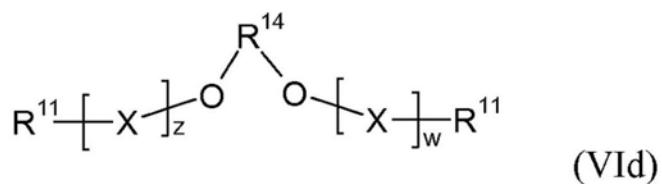
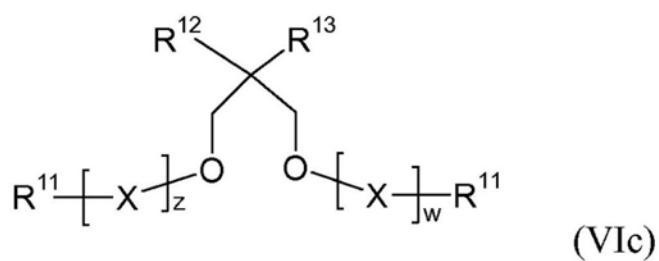
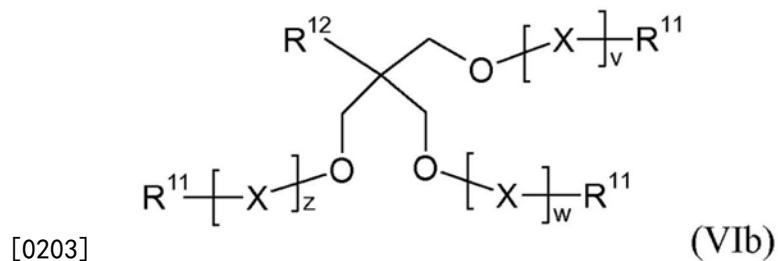
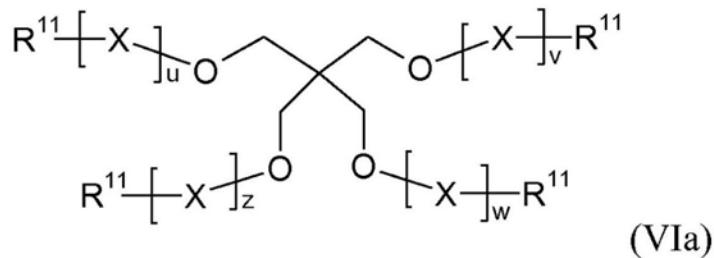
[0177] 和

[0178] • 不被从由下列基团组成的组中选择的取代基取代、另外地或可替代地被其取代一次、两次或多于两次:

[0179] 羟基、 C_1-C_4 -烷氧基、 C_2-C_4 -烯基、 $PO(OR^5)_2$ 、 $-N(R^4)_2$ 、 $-CO_2N(R^5)_2$ 、 $-Si(OR^5)_y(R^5)_{3-y}$ 、 $-OSi(OR^5)_y(R^5)_{3-y}$ ($y=1, 2$ 或 3) 和还优选的 $-N(R^4)_3^+An^-$ 。

[0180] 在进一步的实施方式中,使用了式 (IVa) 的下列化合物:

- [0181] • 丙烯酸或甲基丙烯酸的C₁-C₈-烷基酯,由此C₁-C₈-烷基未被取代或按照上述的取代模式被取代,优选为丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸2-乙基己酯和丙烯酸2-羟乙酯、丙烯酸异冰片基酯、3-(丙烯酰氧基)丙基三甲氧基-硅烷、2-丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵,
- [0182] • α-不饱和的砜,如苯基乙烯基砜
- [0183] • α-不饱和的内酯,如α-亚甲基-γ-丁内酯
- [0184] • α-不饱和的C₁-C₈-烷基膦酸酯化合物,如乙烯基膦酸二乙酯
- [0185] • 芳族化合物,如2-乙烯基吡啶和4-乙烯基吡啶
- [0186] • 脂肪如丙烯腈
- [0187] • 其它不饱和酸(如巴豆酸、马来酸、富马酸、衣康酸和肉桂酸)的C₁-C₈-烷基酯,由此C₁-C₈-烷基未被取代或根据上述的取代模式被取代
- [0188] • 马来酸和衣康酸的酸酐
- [0189] 并且式(I)的相应化合物是可通过式(IVa)的化合物与式(III)的化合物的相应反应获得的那些。
- [0190] 在进一步的实施方式中,使用了式(IVa)的下列化合物:
- [0191] 衣康酸酐、马来酰亚胺、丙烯腈、α-亚甲基-γ-丁内酯、苯基乙烯基砜、乙烯基膦酸二乙酯、丙烯酸甲酯、3-(丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷、衣康酸二甲酯、丙烯酸乙烯酯、2-乙烯基吡啶、2-丙烯酰胺基-2-羟甲基-1,3-丙二醇。
- [0192] 在一个实施方式中,式(IVb)和(I)的化合物中,R¹为式(IIb)的取代基,R⁶为氢,R⁸为C₁-C₈-烷基且An-为卤化物。式(IVb)的化合物的例子是N,N-二甲基亚甲基亚胺鎓氯化物(N,N-dimethylmethyleniminium chloride)。
- [0193] 在另一个实施方式中,式(IVc)和(I)的化合物中,R¹为式(IIc)的取代基,R⁶为C₁-C₈-烷基或C₆-C₁₄-芳基且R⁸为C₁-C₈-烷基或C₆-C₁₄-芳基。
- [0194] 在一个实施方式中,式(IVd)和(I)的化合物中,R¹为式(IId)的取代基,R⁸为C₁-C₈-烷基、C₂-C₈-烷基或C₆-C₁₄-芳基。式(IVd)的化合物的例子为环己基异氰酸酯。
- [0195] 在一个实施方式中,在式(IVe)和(I)的化合物中,R¹为式(IIe)的取代基,
- [0196] n为2,且m为1或2,优选2,并且
- [0197] R*为-CO-或-SO₂-,优选-SO₂-,并且
- [0198] R⁹彼此独立地为氢、C₁-C₈-烷基、或者两个取代基R⁹(不论它们是否都结合至C₍₂₎)在一起为C₂-C₈-烷二基,优选所有的取代基R⁹均为氢。
- [0199] 式(IVe)的一种具体化合物为二乙烯基砜。
- [0200] 在一个进一步的实施方式中,在式(I)的化合物中,R¹为式(IIa)或(IIe)的取代基,
- [0201] m为1或2,优选2,并且
- [0202] R*为式(VIa)或(VIb)或(VIc)或(VId)或(VIe)的取代基



[0204] $R^{11}-[X-]_{zz}OR^{30}$ (VIe)

[0205] 其中

[0206] 在式(VIa)中, n为1、2、3或4

[0207] 在式(VIb)中, n为1、2或3

[0208] 在式(VIc)和(VID)中, n为1或2

[0209] 在式(VIe)中, n为1

[0210] 并且其中

[0211] n个取代基 R^{11} 是 $-C_{(1)}H_2-C_{(2)}HR^{15}-$ ($C=O$)⁻, 其中(1)表示碳原子的编号, 由此n个 $C_{(1)}$ 碳原子的每一个均结合至式(I)中描绘的中心磷原子并且 R^{11} 以羰基碳结合至X并且其中 R^{15} 为氢或甲基

[0212] 并且其余的取代基 R^{11} , 如果存在的话, 为氢或 $C_{(1)}H_2=C_{(2)}HR^{15}-$ ($C=O$)⁻,

[0213] 每个X独立地选自由下列基团组成的组

[0214] $-OCH_2-CH_2-$ 、 $-OCH(CH_3)-CH_2-$ 、 $-OCH_2-CH(CH_3)-$ 、 $-OCH_2-C(CH_3)_2-$ 、 $-O-C(CH_3)_2-CH_2-$,
并且

[0215] u、v、w和z独立地选自0或1~20的整数, 优选0或1~10的整数, 更优选零或1~5的

整数。

[0216] 在另一个实施方式中， u 、 v 、 w 和 z 均为0

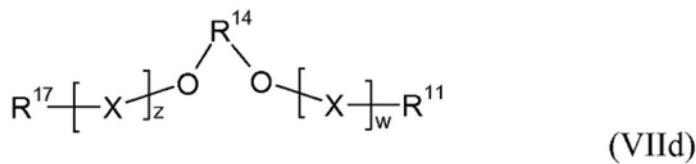
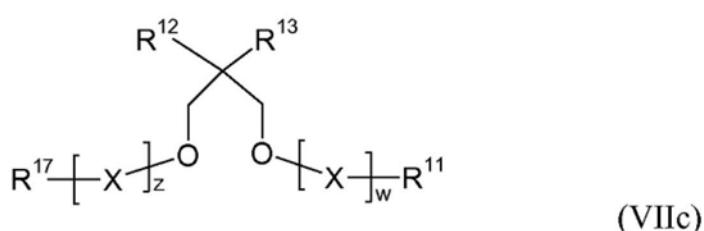
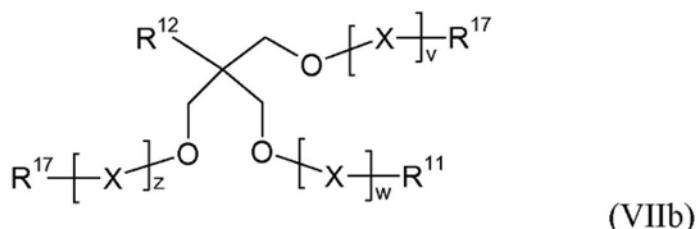
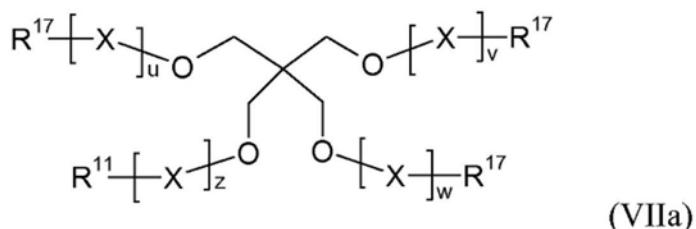
[0217] zz为选自1~100的整数,优选2~100的整数,更优选3~20的整数。

[0218] R^{12} 和 R^{13} 独立地选自由氢或C₆-C₁₄-芳基或C₁-C₁₈-烷基组成的组

[0219] R^{14} 为 C_2-C_{18} -烷烃-二基或 X_2 , 其中 X_2 独立地选自由 $-CHR^{16}-CH_2-(0-CHR^{16}-CH_2)_f-0-(CHR^{16}CH_2)-$ 、 $-CH_2-CHR^{16}-(0-CH_2-CHR^{16})_f-0-(CHR^{16}CH_2)-$ 组成的组, 其中 f 为 0 或 1~20 的整数, 且 R^{16} 为甲基或氢。

[0220] R^{30} 选自由氢或 C_6-C_{14} -芳基或 C_1-C_{18} -烷基组成的组,由此优选氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基和苯基,并且甚至更优选氢、甲基和乙基。

[0221] 式(VIa)至(VIe)的化合物可以通过使式(VIIa)至(VIIe)的化合物与式(III)的化合物反应来获得:



[0223] $R^{17-}[X^-]_{zz}OR^{30}$ (VIIe)

[0224] 其中

[0225] 取代基R¹⁷各自独立地、优选同样地选自由氢或C₍₁₎H₂=C₍₂₎HR¹⁵-(C=O)-组成的组。

[0226] 式(VIIa)的具体化合物是单、二、三或四丙烯酸酯化的或甲基丙烯酸酯化的季戊四醇或它们的混合物或它们的乙氧基化的或丙氧基化的或混合乙氧基化和丙氧基化的类似物。

[0227] 式(VIIb)的具体化合物是单、二或三丙烯酸酯化的或甲基丙烯酸酯化的三羟甲基丙烷或者单、二或三丙烯酸酯化的或甲基丙烯酸酯化的丙三醇或它们的混合物或它们的乙氧基化的或丙氧基化的或混合乙氧基化和丙氧基化的类似物。进一步的例子为二丙烯酸1,3-丙二醇酯和二丙烯酸1,3-丁二醇酯。

[0228] 式(VIIc)的具体化合物是二丙烯酸1,3-丁二醇酯、二丙烯酸1,5-戊二醇酯、二丙烯酸1,6-己二醇酯、二或三丙烯酸甘油酯、糖醇(如山梨糖醇、甘露糖醇、双甘油、苏糖醇、赤醇聚乙二醇)的二或多丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸环氧酯、(甲基)丙烯酸尿烷酯和聚碳酸酯(甲基)丙烯酸酯。

[0229] 式(VIId)的具体化合物是二丙烯酸1,2-丙二醇酯、二丙烯酸1,4-丁二醇酯、二丙烯酸1,5-戊二醇酯、二丙烯酸1,6-己二醇酯、糖醇(如山梨糖醇、甘露糖醇、双甘油、苏糖醇、赤醇聚乙二醇)的单、二或多丙烯酸酯。

[0230] 式(VIIe)的具体化合物是聚乙二醇或聚丙二醇的单甲醚或单乙醚的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,其中zz是2~100的整数,优选3~20。

[0231] 式(VIa)至(VId)的化合物作为多官能光引发剂是特别有用的,其具有非常有价值的先前未知的交联和结合能力。

[0232] 其中u,v,z和y的至少一个不为0的式(VIa)至(VId)的化合物以及式(VIe)的那些化合物作为光引发剂是特别有用的,它们除了上述之外还具有高效率以及良好的乳化能力(这使得它们可以作为光引发剂使用在乳液聚合中且具有优越的性能)。

[0233] 在一个实施方式中,在式(I)和(III)的化合物中,

[0234] m为1或2,优选2,并且

[0235] R²为C₆-C₁₄-芳基或杂环基,或者

[0236] 为C₁-C₁₈-烷基或C₂-C₁₈-烯基

[0237] 其不被从由下列基团组成的组中选择的非连续官能团中断或被其中断一次、两次或多于两次:

[0238] -O-、-NR⁴-、-N⁺(R⁴)₂An⁻、-CO-、NR⁴(CO)-、-NR⁴(CO)O-、(CO)NR⁴-,

[0239] 并且其不被从由下列基团组成的组中选择的取代基取代、另外地或可替代地被其取代一次、两次或多于两次:

[0240] 卤素、氰基、C₆-C₁₄-芳基;杂环基、C₁-C₈-烷基、C₁-C₈-烷氧基、C₁-C₈-烷基硫基、C₂-C₈-烯基、C₄-C₁₅-芳基烷基、-COOM、SO₂N(R³)₂-、N(R⁴)₂-、-N⁺(R⁴)₃An⁻、-CO₂N(R⁴)₂,

[0241] 由此

[0242] R⁴独立地选自由氢、C₁-C₈-烷基、C₆-C₁₄-芳基、C₇-C₁₅-芳基烷基和杂环基组成的组,或者N(R⁴)₂作为整体为含N的杂环或者-N⁺(R⁴)₂An⁻和-N⁺(R⁴)₃An⁻作为整体为或含有含阳离子N的杂环与抗衡阴离子(counteranion),

[0243] R⁵独立地选自由C₁-C₈-烷基、C₆-C₁₄-芳基、C₇-C₁₅-芳基烷基和杂环基组成的组,或者N(R⁵)₂作为整体为含N的杂环或者-N⁺(R⁵)₂An⁻和-N⁺(R⁵)₃An⁻作为整体为或含有含阳离子N的杂环与抗衡阴离子,

[0244] M为氢、锂、钠、钾、二分之一当量的钙、锌或铁(II)、或三分之一当量的铝(III)或为铵离子或伯、仲、叔或季有机铵离子,并且

[0245] An⁻为1/p当量的p-价阴离子。

[0246] 在另一个实施方式中,在式(I)和(III)的化合物中

[0247] m 为2,

[0248] R^2 为 C_6-C_{14} -芳基,优选三甲苯基(莱基,mesityl)或2,6-二甲氧基苯基,更优选三甲苯基。

[0249] 在一个实施方式中,式(I)的化合物中, M^2 为氢或钠。

[0250] 所述方法通常通过将纯的或溶解于或悬浮于溶剂中的式(IVa)至(IVf)的化合物加入到纯的式(III)化合物或其溶液或悬浮液和当 M^2 为氢时,碱中来进行。由此形成了反应混合物。

[0251] 可替代地,所述方法通过将纯的或溶解于或悬浮于溶剂中的式(III)的化合物和当 M^2 为氢时,碱加入到纯的式(IVa)至(IVf)的纯化合物或其溶液或悬浮液中来进行。由此形成了反应混合物。

[0252] 所述反应时间典型地在5分钟至24小时的范围内,优选30分钟至12小时。

[0253] 合适的溶剂是在与反应中采用的式(III)和(IVa)至(IVf)的化合物形成新的共价键下不反应或几乎不反应的那些。

[0254] 此类溶剂包括:

[0255] • 芳族溶剂,如苯、甲苯和异构二甲苯,

[0256] • 醚,如二乙醚、甲基叔丁基醚、四氢呋喃、二氧六环、二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷和高级二醇醚;

[0257] • C_1-C_8 单、二或三醇或者醚醇,例如甲醇、乙醇、正-丙醇、异丙醇、甘油、二醇、1,4-丁二醇、二甘醇或三甘醇,

[0258] • 酰胺类,如二甲基甲酰胺,

[0259] • 研类,如四亚乙基砜(tetraethylensulfone),

[0260] • 酯类,如乙酸乙酯,和

[0261] • 水,或

[0262] 前述溶剂的混合物。

[0263] 所述反应可以在水中进行是非常令人吃惊的,因为这允许环境友好地实施所述方法。

[0264] 溶剂的量完全不是关键并且其仅受到商业方面的限制,因为如果最后需要分离出所述化合物,则必须将它们移开。通常选择溶剂的量,以便最终产物能够完全溶解于有机溶剂。

[0265] 为了促进反应,例如通过标准搅动器搅拌器(standard agitators stirrers)和/或静态混合元件向反应混合物中引入混合能量。

[0266] 尽管不是必要的,还可以通过使用高力分散设备(high force dispersion device)诸如例如超声波发生器(ultrasound sonotrode)或高压均化器来支持混合。

[0267] 所述方法可以分批进行或可以连续进行。

[0268] 用来实施所述方法的典型且优选的反应温度范围为-30°C至120°C,优选-10至80°C并且甚至更优选0至40°C。

[0269] 对于本领域技术人员显而易见的是,当所需的反应温度高于所采用的溶剂在1013hPa下的沸点时,反应在足够的压力下进行。

[0270] 用于实施所述方法的典型且优选的反应压力范围为50hPa至10MPa,优选500hPa至1MPa并且甚至更优选800hPa至1.2MPa。最优先地,反应在环境压力下进行。

[0271] 在反应的过程中,形成了式(I)的化合物。如果M²为1/q当量的q-价金属离子或有机季铵离子或杂环基鎓阳子,本发明也包括形成式(I)的化合物的盐。在这种情况下,在反应之后加入酸以获得式(I)的化合物。适合的酸是具有在25℃下在水中测量的pKa为7以下、优选5以下、更优选2以下的那些酸。

[0272] 适合的酸的例子包括处于二乙醚中的氯化氢、硫酸、羧酸(如甲酸和乙酸)。

[0273] 如果M²为氢,在碱的存在下进行所述反应。其中,除了M²为氢的式(III)化合物之外,使用M²不为氢的其他的式(III)的化合物,所述后一种化合物可以充当碱而无需添加其它碱。

[0274] 碱的量并不关键,并且相对于式(III)的化合物,可以在0.0001~100mol当量的范围内,优选在0.001~10mol当量的范围内,更优选在0.05~1mol当量的范围内,并且甚至更优选在0.05~0.5mol当量的范围内。

[0275] 适合的碱包括氨、伯胺、仲胺或叔胺(例如三乙胺、三乙醇胺和DBN)、N-杂芳族化合物(如未取代的或取代的吡啶或喹啉)、醇化物(如甲醇锂、甲醇钠、甲醇钾、乙醇锂、乙醇钠、乙醇钾、叔丁醇锂、叔丁醇钠和叔丁醇钾)、酰胺(如二异丙基酰胺锂)、氢氧化物(如氢氧化锂、氢氧化钠和氢氧化钾)和碳酸盐(如碳酸锂、碳酸钠和碳酸钾)。当使用水作为溶剂时,优选使用碳酸盐和氢氧化物。

[0276] 在一个实施方式中,通过添加酸(优选如上定义的那些酸)在反应后从反应混合物中去除碱,并且通过沉降和倾析、过滤或离心(优选通过过滤)移开由此形成的盐。

[0277] 式(IVa)至(IVe)的化合物与式(III)的化合物的摩尔比取决于整数n,即式(I)的化合物中最终存在的酰基膦基的数目。通常采用0.8~1.2mol式(III)的化合物/有待引入的酰基膦基,优选0.9~1.0mol。

[0278] 由根据本发明的反应获得的大多数化合物是新的。因此,本发明的一个进一步的方面涉及所述新型式(I)的化合物,但是排除化合物3-((2,4,6-三甲基苯甲酰基)膦基)丙酸叔丁酯、3-((2,4,6-三甲基苯甲酰基)膦基)丙腈和2-((2,4,6-三甲基苯甲酰基)膦基)乙基-二乙基膦酸酯,因为它们由W02006/056541而公知。

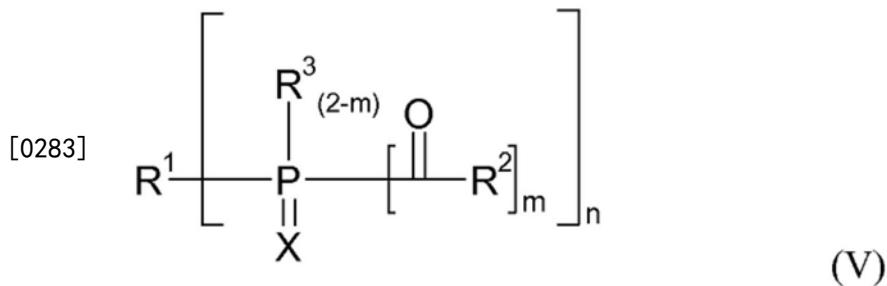
[0279] 上文针对式(I)的化合物所公开的优选的取代模式在此处也同样适用。

[0280] 具体的例子是:

[0281] 3-((2,4,6-三甲基苯甲酰基)膦基)甲基-二氢呋喃-2,5-二酮、3-((2,4,6-三甲基苯甲酰基)膦基)吡咯烷-2,5-二酮、3-((2,4,6-三甲基苯甲酰基)膦基)丙腈、3-((2,4,6-三甲基苯甲酰基)膦基)甲基-二氢呋喃-2(3H)-酮、2-((2,4,6-三甲基苯甲酰基)膦基)乙基-二乙基膦酸酯、3-((2,4,6-三甲基苯甲酰基)膦基)丙酸甲酯、3-((2,4,6-三甲基苯甲酰基)膦基)丙酸3-(三甲氧基甲硅烷基)丙酯、2-((2,4,6-三甲基苯甲酰基)膦基)甲基)琥珀酸二甲酯、3-((2,4,6-三甲基苯甲酰基)膦基)丙酸乙烯酯、N,N-亚甲基-((2,4,6-三甲基苯甲酰基)膦基)丙酰胺)、2-((2,4,6-三甲基苯甲酰基)膦基)乙基-吡啶、((2,4,6-三甲基苯甲酰基)磷酰基)-N-环己基甲酰胺、N-((2,4,6-三甲基苯甲酰基)膦基)甲基)-N,N-二甲基胺、N-((2,4,6-三甲基苯甲酰基)膦基)甲基)-N,N-二甲基胺、N-

基) 脲基) 甲基) -N,N,N- 三甲基三氟甲磺酸铵、3- (二 (2,4,6- 三甲基苯甲酰基) 脲基) 丙酸2- (2- 乙氧基乙氧基) 乙基酯、二- [3- [2- (2- 乙氧基乙氧基) 乙氧基羰基]-丙基- (2,4,6- 三甲基苯甲酰基) - 脲、三羟甲基丙烷三- [3- (二 (2,4,6- 三甲基苯甲酰基) 脲基) 丙酸酯]、三羟甲基丙烷单丙烯酸酯二- [3- (二 (2,4,6- 三甲基苯甲酰基) 脲基) 丙酸酯]、三羟甲基丙烷二丙烯酸酯单- [3- (二 (2,4,6- 三甲基苯甲酰基) 脲基) 丙酸酯]、2- (二 (2,4,6- 三甲基苯甲酰基) 脲基) 富马酸二甲酯、2- (二 (2,4,6- 三甲基苯甲酰基) 脲基) 马来酸二甲酯和3- (二 (2,4,6- 三甲基苯甲酰基) 脲基) 丙酰基氨基乙基三甲基氯化铵。

[0282] 式(I)的化合物作为式(V)的化合物的前体材料是特别有用的。



[0284] 其中

[0285] R^1, R^2, R^3, n 和 m 具有与上文针对式(I)描述的相同含义, 包括相同的偏好领域, 并且

[0286] X为氧或硫,优选氧。

[0287] 大多数的式(V)的化合物也是新的。因此,本发明的一个进一步的方面涉及所述新型式(V)的化合物,但是排除化合物3- (二(2,4,6-二甲氧基苯甲酰基)磷酰基)丙酸叔丁酯、3- (二(2,4,6-三甲基苯甲酰基)磷酰基)丙腈和2- (二(2,4,6-三甲基苯甲酰基)磷酰基)乙基-二乙基膦酸酯,因为它们由WO2006/056541而公知。

[0288] 上文针对式(I)的化合物公开的优选的取代模式也类似地适用于此。

基苯甲酰基)-磷酰基)丙酸酯]、2-(二(2,4,6-三甲基苯甲酰基)膦基)富马酸二甲酯、2-(二(2,4,6-三甲基苯甲酰基)膦基)马来酸二甲酯和3-(二(2,4,6-三甲基苯甲酰基)磷酰基)丙酰氧基乙基三甲基氯化铵。

[0290] 式(V)的化合物可以本领域技术人员众所周知的方式且例如W02006/056541所公开的,通过使式(I)的化合物与氧化剂反应来获得式(V)化合物,其中X为氧,或者与硫化剂反应以获得式(V)化合物,其中X为硫。

[0291] 适合的氧化剂是:过氧化氢,其中优选作为水溶液使用,例如30wt.%;有机过氧化物,如叔丁基过氧化氢;氧,例如空气的形式,或者次氯酸钠。

[0292] 适合的硫化剂有:元素硫或有机多硫化物。

[0293] 在一个实施方式中,在与制备式(I)的化合物的过程中使用的相同反应介质中进行所述氧化或硫化反应,即,为一锅反应(one-pot-reaction)。

[0294] 根据本发明所述的方法的主要优点是,其能够高效且高收率地合成通过已知的途径不能容易获得的具有温和的,多种官能团的式(I)和(V)的化合物。

[0295] 式(V)的化合物作为光引发剂是特别有用的。因此,本发明的一个进一步的方面涉及特别是用于聚合可聚合单体的光引发聚合方法,其中采用了式(V)的化合物。

[0296] 此种方法特别用于制备聚合物纳米颗粒、涂层、粘合剂、油墨和油漆材料(painting material)。因此,本发明进一步涉及通过此种方法可获得的聚合物纳米颗粒、涂层、粘合剂、油墨和油漆材料。

[0297] 通过实施例进一步说明了本发明,但是本发明不受其限制。

具体实施方式

[0298] 实施例

[0299] I前体材料的制备

[0300] 1) 二(菜酰基)磷化钠的制备

[0301] 在100mL装配有聚四氟乙烯螺旋盖的厚壁Schlenk烧瓶中,在惰性条件下将钠(1.73g,0.075mmol,3eq.)和红磷(0.78g,0.025mmol,1eq.)放置在一起。加入玻璃覆盖的磁力搅拌器并且通过用干冰/丙酮冷却至-78℃在所述烧瓶中将20mL氨冷凝。随后,加入二甲氧基乙烷(dme)(20mL),将烧瓶关闭并温热至室温。90分钟之后,在室温下搅拌,观察到颜色从蓝色变为暗黄色,并且再30分钟之后,颜色变为深黄色。反应容器中的压力为7~8bar。将反应混合物冷却至-40℃。将现在压力为1bar的Schlenk烧瓶开放并且加入叔丁醇(3.71g,0.05mol,2eq.)。经历两小时将反应混合物温热至室温。最后,在室温下在真空下完全除去溶剂。将剩余的油溶解于dme(40mL)中。逐滴加入菜酰氯(9.15g,0.05mol,2eq.)。

[0302] i).在干燥条件下分离产物:在室温下将反应混合物搅拌一小时,通过过滤移开氯化钠沉淀并且在真空中蒸去溶剂。通过将二(菜酰基)磷化钠溶解于dme中并且使用正己烷进行沉淀能够获得纯的微晶产物(收率:5.89g,67.7%)。

[0303] ii).使用脱气水的后处理(work up):将反应混合物与100mL脱气蒸馏水混合。搅拌溶液直到氯化钠完全溶解之后,使用50mL甲苯将反应混合物萃取三次。在真空中除去甲苯之后,残留下纯产物。其可能含有少量的水,通过与甲苯共沸蒸馏能够将其完全去除。将产物溶解于甲苯中,并且随后再次在真空中除去溶剂。需要将该过程重复两次或三次。收率

与过程a) 相同。

[0304] m.p.: 208°C (分解).

[0305] ^{31}P NMR (101.25MHz) : $\delta = 84.1\text{ppm}$ (br.).

[0306] 2) 二(莱酰基)磷烷(HP(COMes)₂)的制备

[0307] 所述磷烷是通过将等摩尔量的处于醚中的氢氯酸(2M)加入到根据实施例1获得的化合物中、滤去所得到的氯化钠并且真空中蒸去溶剂而获得的。

[0308] 3) 莱酰基苯基磷化钠的制备

[0309] 根据Grützmacher et al. CHIMIA 2008, 62, No. 1/2所描述的过程制备磷烷PhPH₂。在氩气气氛下在50mL Schlenk烧瓶中制备处于甲苯(10mL)中的PhPH₂(0.38mL, 3.46mmol)和NaO^tBu(0.67g, 6.92mmol, 2eq.)的溶液。随后在0°C下向溶液中逐滴加入莱酰氯(0.58mL, 3.46mmol, 1eq.)。将反应混合物温热至RT并且搅拌2小时, 通过过滤移开氯化钠沉淀, 并且在真空中除去溶剂, 得到浅黄色固体(0.79g, 2.84mmol, 82%)。

[0310] ^{31}P {¹H} NMR (101.3MHz, C₆D₆, 298K) : $\delta = 49.8$ ((E)-异构体), 83.1 ((Z)-异构体) ppm.

[0311] II酰基磷烷及它们的氧化物的制备

[0312] 用于从膦和磷化物起始制备酰基磷烷的一般方法

[0313] 在氩气的惰性气氛下, 在50mL Schlenk烧瓶中制备处于二甲氧基乙烷(dme)或四氢呋喃(thf)中的磷烷或磷化物和可选的三乙胺的溶液(第一溶液)。随后, 缓慢地加入从式(IVa)至(IVe)的化合物中选择的化合物的dme或thf溶液或纯化合物(下文统称为第二溶液)。在室温下搅拌十二小时之后, 以等摩尔量加入2M氢氯酸的二乙醚溶液以中和三乙胺。在室温下再次将反应混合物搅拌一小时, 然后减压去除溶剂。将固体残留物溶解于甲苯中, 并且通过过滤分离不溶的三乙胺盐酸盐沉淀。在真空中将溶液体积减少至其体积的一半并且使用残余体积的一半的己烷进行分层。收集获得的晶体固体并且在高真空下干燥十二小时。

[0314] 用于制备酰基磷烷氧化物的一般方法

[0315] 将氧化剂加入到酰基磷烷的甲苯溶液中并且在50mL Schlenk烧瓶中避光且在惰性气氛(氩气)下在室温下将反应混合物剧烈搅拌十二小时。然后减压除去溶剂。由极性溶剂中对所得产物进行重结晶, 用非极性溶剂分层并且在-15°避光保存。通过过滤收集沉淀物并在真空下干燥十二个小时。

[0316] 4a) 3-((二(2,4,6-三甲基苯甲酰基)膦基)甲基)-二氢呋喃-2,5-二酮

[0317] 第一溶液: 处于dme(20mL)中的HP(COMes)₂(3g, 9.19mmol)和三乙胺(0.92mmol)

[0318] 第二溶液: 处于dme(10mL)中的衣康酸酐(1.03g, 9.19mmol)

[0319] 甲苯的量: 40mL

[0320] 收率: 3.87g, 96% th.

[0321] ^{31}P {¹H} NMR (121.5MHz, C₆D₆, 298K) : $\delta = 48.7\text{ppm}$

[0322] 4b) 3-((二(2,4,6-三甲基苯甲酰基)磷酰基)甲基)-二氢呋喃-2,5-二酮

[0323] 酰基磷烷: 1.019g (2.32mmol) 根据实施例4a获得的化合物

[0324] 甲苯的量: 15ml

[0325] 氧化剂: 叔丁基过氧化氢(0.465mL, 1.1eq., 2.56mmol, 5.5M处于癸烷中)

- [0326] 重结晶:由7mL甲苯中,用己烷(2mL)分层
 [0327] 收率:0.85g,81% th.
 [0328] $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR (81MHz, C_6D_6 , 298K) : $\delta = 22.5\text{ppm}$
 [0329] 4c) 2-((二(2,4,6-三甲基苯甲酰基)磷酰基)甲基)琥珀酸
 [0330] 酰基磷烷:1.58g (3.60mmol) 根据实施例4a得到的化合物
 [0331] 甲苯的量:20mL
 [0332] 氧化剂:过氧化氢水溶液 (0.82mL, 2.2eq., 7.93mmol, 30%)
 [0333] 重结晶:由35mL二乙醚中,用己烷(2mL)分层
 [0334] 收率:1.53g, 90% th.
 [0335] $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR (121.5MHz, C_6D_6 , 298K) : $\delta = 24.0\text{ppm}$
 [0336] 5a) 3-((2,4,6-三甲基苯甲酰基)膦基)吡咯烷-2,5-二酮
 [0337] 第一溶液:处于dme (3mL) 中的HP (COMes)₂ (0.5g, 1.53mmol) 和三乙胺 (0.15mmol)
 [0338] 第二溶液:处于dme (2mL) 中的马来酰亚胺 (149mg, 1.53mmol)
 [0339] 甲苯的量:20mL
 [0340] 收率:0.63g, 97% th.
 [0341] $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR (121.5MHz, d8-thf, 298K) : $\delta = 71.7\text{ppm}$
 [0342] 5b) 3-((2,4,6-三甲基苯甲酰基)磷酰基)吡咯烷-2,5-二酮
 [0343] 酰基磷烷:500mg (1.18mmol) 根据实施例5a获得的化合物
 [0344] 甲苯的量:10mL
 [0345] 氧化剂:叔丁基过氧化氢 (0.24mL, 1.1eq., 1.30mmol, 5.5M 处于癸烷中)
 [0346] 重结晶:无,但使用己烷洗涤 (3x 7mL)
 [0347] 收率:0.475g, 92% th.
 [0348] $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR (202.5MHz, d8-thf, 298K) : $\delta = 25.2\text{ppm}$
 [0349] 6a) 3-((2,4,6-三甲基苯甲酰基)膦基)丙腈
 [0350] 第一溶液:处于dme (5mL) 中的HP (COMes)₂ (0.5g, 1.53mmol) 和三乙胺 (0.15mmol)
 [0351] 第二溶液:纯的丙烯腈 (0.1mL, 1.53mmol)
 [0352] 甲苯的量:7mL
 [0353] 收率:0.57g, 99% th.
 [0354] ^{31}P NMR (162MHz, d8-thf, 298K) : $\delta = 49.9\text{ppm}$ ($t, ^2J_{\text{PH}} = 11.91\text{Hz}$)
 [0355] 6b) 3-((2,4,6-三甲基苯甲酰基)磷酰基)丙腈
 [0356] 酰基磷烷:418mg (1.10mmol) 根据实施例6a获得的化合物
 [0357] 甲苯的量:5mL
 [0358] 氧化剂:过氧化氢水溶液 (0.13mL, 1.1eq., 1.21mmol, 30%)
 [0359] 重结晶:由10mL甲苯中,用己烷(5mL) 分层
 [0360] 收率:0.37g, 85% th.
 [0361] $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR (202.5MHz, C_6D_6 , 298K) : $\delta = 23.3\text{ppm}$
 [0362] 7a) 3-((二(2,4,6-三甲基苯甲酰基)膦基)甲基)-二氢呋喃-2(3H)-酮
 [0363] 第一溶液:处于dme (30mL) 中的HP (COMes)₂ (3g, 9.19mmol) 和三乙胺 (0.92mmol)
 [0364] 第二溶液:纯的 α -亚甲基- γ -丁内酯 (0.805mL, 9.19mmol)

- [0365] 甲苯的量:40mL
- [0366] 收率:3.71g,95% th.
- [0367] $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR (121.5MHz, d8-thf, 298K) : $\delta = 49.1\text{ppm}$
- [0368] 7b) 3- ((二(2,4,6-三甲基苯甲酰基)磷酰基)甲基)-二氢呋喃-2(3H)-酮
- [0369] 酰基磷烷:1.118g (2.63mmol) 根据实施例7a获得的化合物
- [0370] 甲苯的量:10ml
- [0371] 氧化剂:叔丁基过氧化氢 (0.53mL, 1.1eq., 2.90mmol, 5.5M在癸烷中)
- [0372] 重结晶:由4mL甲苯中,用己烷 (3mL) 分层
- [0373] 收率:0.95g,82% th.
- [0374] $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR (202.5MHz, C_6D_6 , 298K) : $\delta = 25.6\text{ppm}$
- [0375] 8a) 二-(2-(二(2,4,6-三甲基苯甲酰基)膦基)乙基)-砜
- [0376] 第一溶液:处于dme (15mL) 中的 $\text{HP}(\text{COMes})_2$ (1.455g, 4.46mmol) 和三乙胺 (0.45mmol)
- [0377] 第二溶液:纯的二乙烯基砜 (0.223mL, 2.23mmol)
- [0378] 甲苯的量:40mL
- [0379] 收率:3.4g,99% th.
- [0380] $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR (121.5MHz, d8-thf, 298K) : $\delta = 53.3\text{ppm}$
- [0381] 8b) 二-(2-(二(2,4,6-三甲基苯甲酰基)磷酰基)乙基)-砜
- [0382] 酰基磷烷:1.257g (1.63mmol) 根据实施例8a获得的化合物
- [0383] 甲苯的量:15ml
- [0384] 氧化剂:过氧化氢水溶液 (0.37mL, 2.2eq., 3.59mmol, 30%)
- [0385] 重结晶:无,但是使用己烷洗涤 (3x 7mL)
- [0386] 收率:1.25g,96% th.
- [0387] $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR (162MHz, C_6D_6 , 298K) : $\delta = 23.0\text{ppm}$
- [0388] 9a) ((二(2,4,6-三甲基苯甲酰基)膦基)乙基)-苯基-砜
- [0389] 第一溶液:处于dme (3mL) 中的 $\text{HP}(\text{COMes})_2$ (0.5g, 1.53mmol) 和三乙胺 (0.15mmol)
- [0390] 第二溶液:处于dme (2mL) 中的苯基乙烯基砜 (258mg, 1.53mmol)
- [0391] 甲苯的量:20mL
- [0392] 收率:0.71g,94% th.
- [0393] $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR (121.5MHz, d8-thf, 298K) : $\delta = 50.0\text{ppm}$
- [0394] 9b) ((二(2,4,6-三甲基苯甲酰基)磷酰基)乙基)-苯基-砜
- [0395] 酰基磷烷:0.31g (0.63mmol) 根据实施例9a获得的化合物
- [0396] 甲苯的量:5ml
- [0397] 氧化剂:过氧化氢水溶液 (0.071mL, 2.2eq., 0.69mmol, 30%)
- [0398] 重结晶:无,但是使用己烷洗涤 (3x 5mL)
- [0399] 收率:0.29g,90% th.
- [0400] $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR (202.5MHz, C_6D_6 , 298K) : $\delta = 22.9\text{ppm}$
- [0401] 10a) 2-(二(2,4,6-三甲基苯甲酰基)膦基)乙基膦酸二乙酯
- [0402] 第一溶液:处于dme (10mL) 中的 $\text{HP}(\text{COMes})_2$ (1.03g, 3.16mmol) 和三乙胺

(0.32mmol)

[0403] 第二溶液:纯的二乙基乙烯基膦酸酯(0.485mL,3.16mmol)

[0404] 甲苯的量:40mL

[0405] 收率:1.38g,89% th.,黄色油状物

[0406] $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR (121.5MHz,d8-thf,298K): $\delta=30.6\text{ppm}$ (d, $J_{\text{PP}}=55.35\text{Hz}$), 57.05ppm (d, $J_{\text{PP}}=55.35\text{Hz}$)

[0407] 10b) 2- (二 (2,4,6- 三甲基苯甲酰基) 磷酰基) 乙基膦酸二乙酯

[0408] 酰基磷烷:0.89g(1.81mmol)根据实施例10a获得的化合物

[0409] 甲苯的量:10ml

[0410] 氧化剂:过氧化氢水溶液(0.21mL,2.2eq.,2.00mmol,30%)

[0411] 重结晶:无,但是使用己烷洗涤(3x 7mL)

[0412] 收率:90% th.

[0413] $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR (80MHz,甲苯,298K): $\delta=24.44\text{ppm}$ (d, $J_{\text{PP}}=57.6\text{Hz}$), 29.18ppm (d, $J_{\text{PP}}=57.6\text{Hz}$)

[0414] 11a) 3- (二 (2,4,6- 三甲基苯甲酰基) 脲基) 丙酸甲酯

[0415] 第一溶液:处于dme(5mL)中的HP(COMes)₂(514mg,1.57mmol)和三乙胺(0.16mmol)

[0416] 第二溶液:纯的丙烯酸甲酯(0.142mL,1.57mmol)

[0417] 注意:在40℃下进行反应十二小时

[0418] 甲苯的量:6mL

[0419] 收率:0.63g,98% th.

[0420] $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR (121.5MHz,d8-thf,298K): $\delta=50.5\text{ppm}$

[0421] 11b) 3- (二 (2,4,6- 三甲基苯甲酰基) 磷酰基) 丙酸甲酯

[0422] 酰基磷烷:0.33g(0.79mmol)根据实施例11a获得的化合物

[0423] 甲苯的量:5ml

[0424] 氧化剂:叔丁基过氧化氢(0.16mL,1.1eq.,0.87mmol,5.5M在癸烷中)

[0425] 重结晶:由7mL甲苯中,用己烷(2mL)分层

[0426] 收率:0.32g,95% th.,在另外地最后使用3x 5mL己烷洗涤并且干燥后为黄色油状物

[0427] $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR (202.5MHz, C_6D_6 ,298K): $\delta=26.5\text{ppm}$

[0428] 12a) 3- (二 (2,4,6- 三甲基苯甲酰基) 脲基) 丙酸3- (三甲氧基甲硅烷基) 丙酯

[0429] 第一溶液:处于dme(30mL)中的HP(COMes)₂(3g,9.19mmol)和三乙胺(0.92mmol)

[0430] 第二溶液:纯的3- (丙烯酰氧基) 丙基三甲氧基-硅烷(2.032mL,9.19mmol)

[0431] 注意:在60℃下进行反应十二小时

[0432] 甲苯的量:6mL

[0433] 收率:4.79g,93% th.,在另外地最后使用3x 7mL己烷洗涤并干燥后为黄色油状物

[0434] ^{31}P NMR (121.5MHz,d8-thf,298K): $\delta=52.1\text{ppm}$ (t, $^2J_{\text{PH}}=11.48\text{Hz}$)

[0435] 12b) 3- (二 (2,4,6- 三甲基苯甲酰基) 磷酰基) 丙酸3- (三甲氧基甲硅烷基) 丙酯

[0436] 酰基磷烷:2.67g(4.76mmol)根据实施例12a获得的化合物

[0437] 甲苯的量:20ml

- [0438] 氧化剂:过氧化氢水溶液 (0.54mL, 2.2eq., 5.24mmol, 30%)
- [0439] 重结晶:无,但是使用己烷洗涤 (3x 8mL)
- [0440] 收率:87% th.
- [0441] $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR (121.5MHz, CDCl_3 , 298K) : $\delta = 25.8\text{ppm}$
- [0442] 13a) 2- ((二 (2,4,6-三甲基苯甲酰基) 脲基) 甲基) 琥珀酸二甲酯
- [0443] 第一溶液:处于dme (20mL) 中的 $\text{HP}(\text{COMes})_2$ (3g, 9.19mmol) 和三乙胺 (0.92mmol)
- [0444] 第二溶液:处于dme (10mL) 中衣康酸二甲酯 (1.454g, 9.19mmol)
- [0445] 注意:反应在60°C下进行十二小时
- [0446] 甲苯的量:40mL
- [0447] 收率:4.19g, 94% th., 在另外的最后使用3x 7mL己烷洗涤并且干燥后为黄色油状物
- [0448] $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR (162MHz, $\text{d}_8\text{-thf}$, 298K) : $\delta = 49.4\text{ppm}$
- [0449] 13b) 2- ((二 (2,4,6-三甲基苯甲酰基) 磷酰基) 甲基) 琥珀酸二甲酯
- [0450] 酰基磷烷:3.72g (0.77mmol) 根据实施例13a获得的化合物
- [0451] 甲苯的量:25mL
- [0452] 氧化剂:过氧化氢水溶液 (0.87mL, 2.2eq., 0.85mmol, 30%)
- [0453] 重结晶:无,但是使用己烷洗涤 (3x 7mL)
- [0454] 收率:97% th.
- [0455] $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR (121.5MHz, CDCl_3 , 298K) : $\delta = 25.5\text{ppm}$
- [0456] 14a) 3- (二 (2,4,6-三甲基苯甲酰基) 脲基) 丙酸乙烯酯
- [0457] 第一溶液:处于dme (20mL) 中的 $\text{HP}(\text{COMes})_2$ (2g, 6.13mmol) 和三乙胺 (0.61mmol)
- [0458] 第二溶液:纯的丙烯酸乙烯酯 (0.64mL, 6.13mmol)
- [0459] 甲苯的量:30mL
- [0460] 收率:2.55g, 98% th.
- [0461] $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR (121.5MHz, C_6D_6 , 298K) : $\delta = 51.9\text{ppm}$
- [0462] 14b) 3- (二 (2,4,6-三甲基苯甲酰基) 磷酰基) 丙酸乙烯酯
- [0463] 酰基磷烷:3.72g (0.77mmol) 根据实施例13a获得的化合物
- [0464] 甲苯的量:25mL
- [0465] 氧化剂:使用五氧化二磷干燥过的氧气缓慢地通过搅拌的溶液 (
- [0466] 重结晶:由甲苯 (3mL) 中,用己烷 (1mL) 分层
- [0467] 收率:88% th.
- [0468] $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR (121.5MHz, CDCl_3 , 298K) : $\delta = 24.8\text{ppm}$
- [0469] 15a) N,N-亚甲基- (二- (二 (2,4,6-三甲基苯甲酰基) 脲基) 丙酰胺)
- [0470] 第一溶液:处于dme (30mL) 中的 $\text{HP}(\text{COMes})_2$ (2, 87g, 8.78mmol) 和三乙胺 (0.88mmol)
- [0471] 第二溶液:纯的N,N-亚甲基-二-丙烯酰胺 (0.690g, 0.5eq., 4.39mmol)
- [0472] 注意:反应在50°C下进行十二小时
- [0473] 甲苯的量:60mL
- [0474] 收率:3.484g, 99% th., 在另外的最后使用3x 8mL己烷洗涤并且干燥后为黄色固

体

- [0475] $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR (121.5MHz, d8-thf, 298K) : $\delta = 50.5\text{ppm}, 50.7\text{ppm}$
- [0476] 15b) N,N-亚甲基-二-(二(2,4,6-三甲基苯甲酰基)磷酰基)丙酰胺
- [0477] 酰基磷烷: 2.98g (3.70mmol) 根据实施例15a获得的化合物
- [0478] 甲苯的量: 15mL
- [0479] 氧化剂: 过氧化氢水溶液 (0.84mL, 2.2eq., 8.14mmol, 30%)
- [0480] 重结晶: 无, 但是使用己烷洗涤 (3x 10mL)
- [0481] 收率: 2.55g, 82% th.
- [0482] $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR (202.5MHz, CDCl_3 , 298K) : $\delta = 26.8\text{ppm}$
- [0483] 16a) 2-(2-(二(2,4,6-三甲基苯甲酰基)膦基)乙基)-吡啶
- [0484] 第一溶液: 处于dme (30mL) 中的 $\text{HP}(\text{COMes})_2$ (3.15g, 9.64mmol)
- [0485] 注意: 未添加三乙胺, 因为乙烯基吡啶本身充当碱
- [0486] 第二溶液: 纯的2-乙烯基吡啶 (1.04mL, 9.64mmol)
- [0487] 注意: 反应在50°C下进行十二小时
- [0488] 甲苯的量: 60mL
- [0489] 收率: 3.83g, 92% th., 在另外的最后使用3x 5mL己烷洗涤并且干燥后为黄色固体
- [0490] $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR (202.5MHz, dme, 298K) : $\delta = 52.44\text{ppm}$
- [0491] 16b) 2-(2-(二(2,4,6-三甲基苯甲酰基)磷酰基)乙基)-吡啶
- [0492] 向50mL Schlenk烧瓶中装入 $\text{HP}(\text{COMes})_2$ (0.76g, 2.33mmol), 其在氩气气氛下悬浮在 H_2O (10mL) 中。随后, 向该溶液中加入纯的2-乙烯基吡啶 (0.25mL, 1eq., 2.33mmol)。在室温下将反应混合物搅拌12h。通过 ^{31}P -NMR光谱 ($\delta = 50.1\text{ppm}$) 确认了加成产物2-(2-(2,4,6-三甲基苯甲酰基)膦基)乙基)-吡啶的形成。通过添加 NH_4Cl (76mg, 0.61eq., 1.42mmol) 将溶液的pH值调节为7。另外, 向溶液中加入 H_2O_2 水溶液。在室温下反应12h之后, 用二氯甲烷 (2x 5mL) 萃取处理反应混合物。合并有机相, 用 NaSO_4 干燥并且真空除去溶剂, 得到黄色固体 (0.87g, 1.98mmol, 85%)。
- [0493] $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR (101.3MHz, D_2O , 298K) : $\delta = 24.4\text{ppm}$.
- [0494] 16c) 2-(2-(二(2,4,6-三甲基苯甲酰基)磷酰基)乙基)-吡啶
- [0495] 酰基磷烷: 339mg (0.79mmol) 根据实施例16a获得的化合物
- [0496] 甲苯的量: 无, 替代采用溶液: dme (5mL)
- [0497] 氧化剂: 叔丁基过氧化氢 (0.16mL, 1.1eq., 0.86mmol, 5.5M在癸烷中)
- [0498] 重结晶: 无, 但是使用己烷洗涤 (3x 5mL)
- [0499] 收率: 0.34g, 97% th.
- [0500] $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR (101.3MHz, C_6D_6 , 298K) : $\delta = 27.1\text{ppm}$
- [0501] 17) 3-(二(2,4,6-三甲基苯甲酰基)磷酰基)-N-(1,3-二羟基-2-(羟基甲基)丙烷-2-基)丙酰胺
- [0502] 第一溶液: 处于dme (5mL) 中的 $\text{HP}(\text{COMes})_2$ (500mg, 1.53mmol) 和三乙胺 (0.15mmol)
- [0503] 第二溶液: 纯的2-丙烯酰胺基-2-羟基甲基-1,3-丙二醇 (268mg, 1.53mmol)
- [0504] 注意: 反应在50°C下进行二十四小时
- [0505] 甲苯的量: 15mL

- [0506] 收率:未确定,甲苯溶液直接用于氧化
- [0507] 氧化剂:过氧化氢水溶液 (0.17mL, 1.1eq., 1.68mmol, 30%)
- [0508] 重结晶:无,但是使用己烷洗涤 (3x 3mL)
- [0509] 收率:0.68g, 86% th.
- [0510] $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR (121.5MHz, CDCl_3 , 298K) : δ = 26.1 和 25.9 ppm
- [0511] 18) (二(2,4,6-三甲基苯甲酰基)磷酰基)-N-环己基甲酰胺
- [0512] 第一溶液:处于dme (8mL) 中的 $\text{HP}(\text{COMes})_2$ (1.098g, 3.36mmol) 和三乙胺 (0.17mmol)
- [0513] 第二溶液:纯的脱气的异氰酸环己基酯 (0.43mL, 3.36mmol)
- [0514] 注意:反应在室温下进行两小时
- [0515] 甲苯的量:10mL
- [0516] 收率:未确定,甲苯溶液直接用于氧化
- [0517] 氧化剂:叔丁基过氧化氢 (0.35mL, 1.1eq., 3.6mmol, 5.5M在癸烷中)
- [0518] 重结晶:无
- [0519] 收率:1.43g, 91% th.
- [0520] $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR (202.5MHz, $\text{d}_8\text{-thf}$, 298K) : δ = 0.1 ppm
- [0521] 19a) $\text{N-}((\text{二}(2,4,6-\text{三甲基苯甲酰基})\text{膦基})\text{甲基})\text{-N,N-二甲基胺}$
- [0522] 第一溶液:处于thf (5mL) 中的 $\text{NaP}(\text{COMes})_2$ (434mg, 1.12mmol)
- [0523] 第二溶液:处于thf中 (1mL, 悬浮液) 的 $\text{N,N-二甲基亚甲基亚胺鎓氯化物} (\text{N,N-dimethylmethyleniminium chloride})$ (105mg, 1.12mmol)
- [0524] 甲苯的量:20mL, 通过过滤分离氯化钠
- [0525] 收率:372mg, 87% th., 在另外的最后使用3x 1mL己烷洗涤并干燥后为黄色固体
- [0526] $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR (162MHz, thf , 298K) : δ = 39.6 ppm
- [0527] 19b) $\text{N-}((\text{二}(2,4,6-\text{三甲基苯甲酰基})\text{膦基})\text{甲基})\text{-N,N,N-三甲基三氟甲磺酸铵}$
- [0528] 向20mL Schlenk烧瓶中装入根据实施例19a) 获得的膦 (151mg, 0.39mmol), 其溶解于thf (4mL) 中。随后, 将处于thf (5mL) 中的三氟甲磺酸甲酯 (45.3 μL , 0.39mmol) 逐滴加入到搅拌的溶液中。在室温下反应2h后, 减压除去溶剂。将固体残余物溶解在乙醇 (5mL) 乙腈 (2mL) 混合物中。随后, 在室温下, 将氧缓慢地通过搅拌的溶液1h。将溶剂在真空中除去并且将得到的浅黄色固体由二氯甲烷中进行重结晶。该产物在高真空下干燥十二个小时, 得到196mg (0.35mmol, 89% th.)。
- [0529] $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR (101.3MHz, CDCl_3 , 298K) : δ = 10.3 ppm
- [0530] 20) 3-(苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)磷酰基)丙酸甲酯
- [0531] 在NMR-管中制备根据实施例3制备的 $\text{NaPPh}(\text{COMes})$ (30mg, 0.11mmol) 的dme (0.5mL) 溶液。随后, 添加氢氯酸的二乙醚溶液 (65 μL , 0.13mmol, 1.2eq., 2M)。混合后, 将溶液在减压下浓缩。将白色固体残余物 $\text{HPPPh}(\text{COMes})$ 溶解于dme (0.5mL) 中。记录 ^{31}P -NMR光谱以观察烯 $\text{HPPPh}(\text{COMes})$ 的醇和酮形式化学位移, 分别为 δ = 49.90 ppm (s) 和 δ = -20.11 ppm (d, $J_{\text{PH}} = 235\text{Hz}$)。
- [0532] 丙烯酸甲酯 (19.5 μL , 0.22mmol, 2eq.) 和三乙胺 (5 μL 0.04mmol, 33mol%) 加入到所述溶液中, 然后将其温热至60°C十二个小时。通过 ^{31}P -NMR光谱确定了产物的形成, δ =

11.12ppm (101.3MHz, dme, 298K)。

[0533] 最后, 将过氧化氢水溶液 (17μL, 0.16mmol, 1.5eq., 30%) 加入到所述溶液中并且混合一小时。获得了所需产物, 其通过³¹P-NMR光谱得到了确认。

[0534] ³¹P {¹H} NMR (202.5MHz, dme, 298K) : δ = 27.9ppm

[0535] 21) 2- (2- (苯基- (2,4,6- 三甲基苯甲酰基) 磷酰基) 乙基) - 吡啶

[0536] 在NMR-管中制备根据实施例3制备的NaPPh (COMes) (30mg, 0.11mmol) 的dme (0.5mL) 溶液。随后, 加入氢氯酸 (65μL, 0.13mmol, 1.2eq., 2M) 的二乙醚溶液。混合后, 将溶液在减压下浓缩。将白色固体残余物HPPh (COMes) 溶解于dme (0.5mL) 中。记录³¹P-NMR光谱以观察HPPh (COMes) 的烯醇和酮形式的化学位移, 分别为δ = 49.90ppm (s) 和δ = -20.11ppm (d, J_{PH} = 235Hz)。

[0537] 向溶液中加入2-乙烯基吡啶 (23μL, 0.22mmol, 2eq.), 然后将其温热至60℃十二个小时。通过³¹P-NMR光谱确认了产物的形成, δ = 14.65ppm (202.5MHz, dme, 298K)。

[0538] 最后, 将过氧化氢水溶液 (17μL, 0.16mmol, 1.5eq., 30%) 加入到该溶液中并且混合一小时。获得了所需产物, 其可以通过³¹P-NMR光谱来确认。

[0539] ³¹P {¹H} NMR (202.5MHz, dme, 298K) : δ = 29.4ppm.

[0540] 22) 二- (2- (苯基- (2,4,6- 三甲基苯甲酰基) 磷酰基) 乙基) - 研

[0541] 在NMR-管中制备根据实施例3) 制备的NaPPh (COMes) (30mg, 0.11mmol) 的dme (0.5mL) 溶液。随后, 加入氢氯酸 (65μL, 0.13mmol, 1.2eq., 2M) 的二乙醚溶液。混合后, 在减压下浓缩溶液。将白色固体残余物HPPh (COMes) 溶解于dme (0.5mL) 中。记录³¹P-NMR光谱来观察HPPh (COMes) 的烯醇和酮形式的化学位移, 分别为δ = 49.90ppm (s) 和δ = -20.11ppm (d, J_{PH} = 235Hz)。

[0542] 向溶液中加入二乙烯基砜 (5.4μL, 0.06mmol, 0.5eq.), 然后将其温热至60℃十二个小时。通过³¹P-NMR光谱确认产物的形成, δ = 11.66ppm (202.5MHz, dme, 298K)。

[0543] 最后, 将过氧化氢水溶液 (17μL, 0.16mmol, 1.5eq., 30%) 加入到溶液中并且混合一小时。得到了所需产物, 其可以通过³¹P-NMR光谱确认。

[0544] ³¹P NMR (202.5MHz, dme, 298K) : δ = 26.4ppm.

[0545] 23) 3- (二 (2,4,6- 三甲基苯甲酰基) 磷酰基) 丙酸2- (2- 乙氧基乙氧基) 乙基酯

[0546] 在氩气下将二(苯酰基)磷烷 (HP (COMes)₂, 3.916g, 12mmol) 溶解于dme (40mL) 中并且加入丙烯酸2- (2-乙氧基乙氧基) 乙酯 (2.259g, 12mmol, 1eq.) 和NEt₃ (0.17mL, 1.2mmol, 10%)。在室温下将反应混合物搅拌12h, 然后在0℃下逐滴加入HCl (2M在二乙醚中, 0.6mL, 1.2mmol, 0.1eq.)。将混合物搅拌30min, 然后在减压下去除dme。将残余物溶解于甲苯 (20mL) 中并且通过过滤移开沉淀的三乙胺盐酸盐。随后, 在0℃下遮光历经15分钟加入过氧化氢水溶液 (30%, 0.8mL, 2.2eq.)。随后, 将反应混合物搅拌6h。浓缩得到的黄色溶液并且溶解于20mL THF中并且使用Na₂SO₄ 干燥。过滤后, 在真空下去除溶剂12h, 得到5.437g (10.25mmol, 85.4%) 黄色油状物。

[0547] ³¹P {¹H} NMR (121.5MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 25.09.

[0548] 24) 二- (3- [2- (2- 乙氧基乙氧基) 乙氧基羰基] - 丙基- (2,4,6- 三甲基苯甲酰基) - 磷氧化物

[0549] 将红磷 (P₄, 0.248g, 2mmol) 和萘 (0.104g, 0.8mmol, 0.1eq.) 悬浮于10mL dme中。随

后,将新鲜切割的钠片(Na,0.552g,24mmol,3eq.)加入到所述悬浮液中。将混合物搅拌12小时,然后在0℃下将处于5ml dme中的^tBuOH(1.61ml,16mmol,2eq.)逐滴加入到所述混合物中。将所得的黑色悬浮液再搅拌2小时。随后,加入莱基(乙基羧酸酯)(1.78mL,8.8mmol,1.1eq.)并且在60℃下反应16h以得到Na[HP-CO(Mes)]。向该黄色悬浮液中,在0℃下逐滴加入HCl(2M在二乙醚中,12mL,24mmol,3eq.)并且将反应混合物搅拌30min。随后,减压除去溶剂和所有挥发物。

[0550] 再次将残余物溶解于dme(10ml)中并且在0℃下加入丙烯酸2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯(3.0ml,16mmol,2eq.)和1,5-二氮杂双环-[4,3,0]-壬-5-烯(DBN,0.1ml,0.8mmol,10%)。将混合物温热至室温,并搅拌1h。然后在0℃下逐滴加入HCl(2M在二乙醚中,0.4mL,0.8mmol,0.1eq.),并且将混合物搅拌30min,然后减压除去dme和所有的挥发物。将残余物溶解于甲苯(25mL)中,并且通过过滤移开沉淀的盐。随后,在0℃下遮光历经15分钟加入过氧化氢水溶液(30%,1.9mL,2.3eq.),并且将混合物搅拌1h。浓缩得到的带黄色的溶液并且溶解于50mL二氯甲烷中,并且使用Mg₂SO₄干燥。过滤后,除去溶剂并且在真空下将残余物干燥12h,得到3.679g(6.43mmol,80.3%)浅黄色油状物。

[0551] ³¹P {¹H} NMR (121.5MHz, CDCl₃) δ[ppm] = 38.5.

[0552] 25a) 三羟甲基丙烷三-[3-(二(2,4,6-三甲基苯甲酰基)磷酰基)丙酸酯]

[0553] 在100ml Schlenk烧瓶中制备HP(COMes)₂(3.031g,9.29mmol,3eq.)和NEt₃(94μL,0.93mmol,0.3eq.)的dme(30ml)溶液。在加入三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(0.834mL,3.10mmol,1eq.)后,在室温下将溶液搅拌12h。加入HCl的二乙醚溶液(0.5ml,0.93mmol,0.3eq.)并且在室温下将反应混合物搅拌1h。在真空下除去溶剂,加入甲苯(15ml),并且通过过滤分离三乙基氯化铵的沉淀。在0℃下加入过氧化氢水溶液(3.2mL,30.66mmol,3.3eq.,30wt.-%)后,在室温下将反应混合物搅拌12h。真空除去溶剂,将残余固体溶解于二乙醚(50mL)中,并且使用Na₂SO₄干燥。过滤后,减压除去溶剂得到黄色固体(3.531g,2.70mmol,87%,M=1309.39g/mol)。

[0554] ³¹P {¹H} NMR (121.49MHz, C₆D₆, 298K) : δ = 26.62 ppm; UV/VIS λ[nm] = 240 (sh.), 291, 362, 394; IR ν[cm⁻¹] = ; ESI MS [M+NH₄]⁺ m/z = 1340.5753, meas. 1340.5735; m.p. 79℃.

[0555] 25b) 三羟甲基丙烷三-[3-(二(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-磷酰基)-丙酸酯]、三羟甲基丙烷单丙烯酸酯-二-[3-(二(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-磷酰基-丙酸酯]和三羟甲基丙烷二丙烯酸酯-单-[3-(二(2,4,6-三甲基苯甲酰基-磷酰基-丙酸酯)]的混合物

[0556] 在100ml Schlenk烧瓶中制备HP(COMes)₂(150mg,0.460mmol,1.5eq.)和NEt₃(7μL,0.05mmol,0.15eq.)的1,2-二甲氧基乙烷(dme,1.5ml)溶液。在加入三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(82μL,0.306mmol,1eq.)后,在室温下将该溶液搅拌12h。加入HCl的二乙醚溶液(25μL,0.05mmol,0.15eq.)并且在室温下将反应混合物搅拌1h。在真空下除去溶剂,加入甲苯(1.5ml)并且通过过滤分离三乙基氯化铵的沉淀。真空除去溶剂,将残留的固体溶解于dme(3mL)中,并且使干燥空气通过该溶液20min,然后将该溶液在室温下搅拌3h。减压下除去溶剂后,在高真空下将黄色固体残留物干燥2h,获得所需的产物混合物(243mg,93%)。

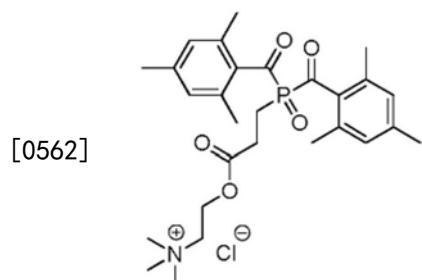
[0557] ³¹P NMR (101.3MHz, thf, 298K) : δ = 25.22, 25.26, 25.38 ppm.

[0558] 26) 2-(二(2,4,6-三甲基苯甲酰基)膦基)富马酸二甲酯和2-(二(2,4,6-三甲基苯甲酰基)膦基)马来酸二甲酯

[0559] 在NMR管中,将HP (COMes)₂ (21mg, 0.064mmol, 1eq.) 溶解于dme (0.5mL) 中。向溶液中加入三乙基胺 (1μL, 11mol-%) 和亚乙酰基二羧酸二甲酯 (dimethyl acetylene dicarboxylate) (7.9μl, 0.064mmol, 1eq.)。混合30min后,记录¹P NMR光谱。

[0560] ³¹P NMR (121.49MHz, dme, 298K) δ [ppm] = 56.93 (d, ³J_{PH(顺)} = 21.87Hz) 和 59.72 (d, ³J_{PH(反)} = 14.58Hz)

[0561] 27) 3- (二 (2,4,6-三甲基苯甲酰基) 磷酰基) 丙酰基氧基乙基三甲基氯化铵



[0563] 在100mL Schlenk烧瓶中,将HP (COMes)₂ (1.19g, 3.65mmol, 1eq.) 悬浮于脱气的蒸馏水 (10mL) 中。向该悬浮液中加入NEt₃ (50μL, 0.365mmol, 0.1eq.) ,随后加入2-丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵 (1mL, 3.65mmol, 1eq., 80wt.-% 在水中)。首先,将烧瓶保持在40℃的超声浴中2h。随后,在室温下将反应混合物搅拌12h。加入浓氢氯酸水溶液 (33μL, 0.1eq., 37wt.-%) 以将pH调节至约5~6。在0℃下加入过氧化氢水溶液 (0.38mL, 3.65mmol, 1eq., 30wt.-%) 后,在室温下将反应混合物搅拌12h。通过过滤收集所得到的黄色沉淀物,并在高真空下干燥4h (第一馏分 (first fraction), 0.359g, 18%)。剩余的溶液在真空中浓缩,残余的固体由乙醇重结晶。获得黄色固体 (第二馏分 (second fraction), 1.17g, 60%, M= 536.04g/mol)。总收率:78%。

[0564] ³¹P {¹H} NMR (101.3MHz, H₂O, 298K) : 25.33ppm.

[0565] 实施例28~31:乳液聚合和本体聚合

[0566] 本体聚合 (BP)

[0567] 在用隔膜密封的脱气石英管中制备处于单体 (苯乙烯 (S)、乙酸乙烯酯 (VA)) 中的光引发剂 (PI) (0.1mol-%) 的溶液。在剧烈搅拌下在室温下用UV光将样品照射1.5h。用甲醇洗涤得到的聚合物并在高真空下干燥1h。

[0568] 乳液聚合 (EP)

[0569] 在使用隔膜密封的石英管中,混合12mL脱气的SDS溶液 (1.7重量-%) 和 (PI 0.14mol%)。随后,加入单体并且将悬浮液剧烈搅拌15min。将样品用UV光照射1.5h,随后用甲醇沉淀聚合物。

[0570] 在浸入到温控溶剂浴中的石英浸管中,使用汞蒸气压力灯 (Heraeus TQ 150, 150W) 对所有的实施例28~31进行UV照射。

[0571] 结果:

实施例	PI 根据实施例:	M(PI)[mg]	单体	V(单体)[mL]	收率[%]
[0572]	28 (EP)	7a	10.8	S	2
	29 (EP)	4c	11.4	S	2
	30 (BP)	5b	14.5	VA	3
	31 (BP)	8b	26.9	VA	3

[0573] 实施例29的聚合物不溶于氯仿或DMF (chloroform or DMF),因此不能通过尺寸排阻色谱法 (SEC) 来进行表征。

[0574] 实施例32~34:乳液聚合

[0575] 在15mL玻璃小瓶中,将给定量的光引发剂与脱气的蒸馏水(10mL用于不含表面活性剂的乳液聚合,SFEP)或SDS-溶液(2mL,10wt-%)和苯乙烯(1ml)混合。将所得悬浮液剧烈搅拌15min,然后进行照射。随后在搅拌的同时,使用蓝色LED灯将混合物照射1.5h,得到处于水中的聚苯乙烯分散体。使用蓝色LED灯的照射实验在配备有连接到电源装置的5m自粘LED带($\lambda_{\text{max}} = 465\text{nm}$,每米60个LED)的铝圆柱体的空腔($d=12\text{cm}, h=25\text{cm}$)中进行。

[0576] 结果:

实施例	PI 根据实施例:	M(PI)[mg]	结果:
[0577]	32 (SDS)	18	11.2 (1.23 wt.-%) 白色的聚苯乙烯胶乳
	33 (SDS)	19b	11.5 (1.49 wt.-%) 白色的聚苯乙烯胶乳
	34 (SFEP)	23	白色的聚苯乙烯胶乳 DLS: Zav=127 nm, PDI=0.19

[0578] DLS=动态光散射,PDI=多分散指数

[0579] 实施例35~39:本体聚合

[0580] 将光引发剂(PI)溶解于单体(丙烯酸正丁酯、BA或二丙烯酸1,6-己二醇酯,HDDA)中并且将溶液转移到圆形玻璃盘中使得盘的底部被液体覆盖。随后在浸入到温控溶剂浴中的石英浸管中,在室温下使用汞蒸气压力灯(Heraeus TQ 150,150W)从上部对混合物照射1.5h(实施例39:2h)。

[0581] 结果:

实施例	PI 根据实施例:	M(PI)[mg]	单体 M	V (M)[mL]	聚合物表征	
35	25a	42 (2.5 wt-%)	BA	1.5	凝胶样无色聚合物, 可在thf中溶胀	
36	14b	19.7 (1.76 wt-%)	BA	1.5	凝胶样无色聚合物, 不溶于thf	
[0582]	37	15b	42 (2.5 wt-%)	BA	1.5	凝胶样无色聚合物, 可在thf中溶胀
	38	25b	42 (2.5 wt-%)	BA	1.5	凝胶样无色聚合物, 不溶于thf
	39	25a	30 (0.59 wt-%)	HDDA	5	固体、脆性、无色的聚合物, 不溶于thf

[0583] 实施例40和41:溶液聚合

[0584] 在氩气气氛下在用隔膜密封的15mL玻璃小瓶中,制备处于溶剂中的单体(1.5mL)和光引发剂(PI)的溶液。搅拌的同时,如针对实施例32~34所述的,使用蓝色LED灯对溶液照射2小时(实施例40)或1.5小时(实施例41)。

[0585] 结果:

实施例	PI 根据实施例:	M(PI)[mg]	单体 M	V (M)[mL]	溶剂	聚合物表征
[0586]	40	23	42 (2.5 wt-%)	BA	1.5	Dme (2ml) 凝胶样无色聚合物
	41	27	42 (2.5 wt-%)	AETMACL	2.3	水(5 ml) 水溶性聚合物

[0587] AETMACL:2-丙烯酰氧基-乙基三甲基-氯化铵(80%在H₂O中)。