



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102171231 B

(45) 授权公告日 2014. 06. 04

(21) 申请号 200980139025. 7

(22) 申请日 2009. 09. 24

(30) 优先权数据

102008050414. 9 2008. 10. 04 DE

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 04. 01

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2009/006893 2009. 09. 24

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/037499 DE 2010. 04. 08

(73) 专利权人 拜耳材料科学股份公司

地址 德国莱沃库森

(72) 发明人 F·里希特

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 刘维升 林森

(51) Int. Cl.

C07F 9/6584 (2006. 01)

C07B 43/06 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 3551527, 1970. 12. 29, 说明书第1-8栏.

CN 101072745 A, 2007. 11. 14, 说明书第

1-22 页.

刘小兰 等. 1, 3, 2- 二氮磷杂环戊烷衍生物的晶体与分子结构的研究. 《天津师大学报(自然科学版)》. 1994, 第14卷(第1期), 第37-41页.

Frank U. Richter. 1, 4, 2-Diazaphospholidine-3, 5-diones and Related Compounds: A Lecture on Unpredictability in Catalysis. 《Chem. Eur. J. 》. 2009, 第15卷第5200-5202页.

审查员 张鑫松

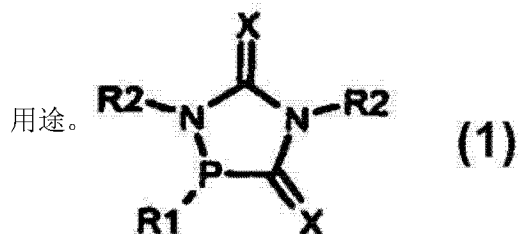
权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

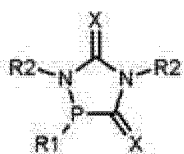
1, 4, 2- 二氮杂磷杂环戊烷衍生物

(57) 摘要

本发明涉及新型 1, 4, 2- 二氮杂磷杂环戊烷衍生物, 涉及制备它的方法和涉及作为催化剂的



1. 通式 (1) 的 1, 4, 2- 二氮杂磷杂环戊烷



通式 (1)

其中

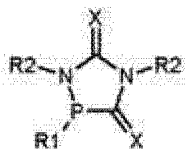
R1 是 C_1-C_{20} - 烷基,

R2 各自独立地是相同或不同的 C_1-C_{20} - 烷基, 单不饱和的 $-C_1-C_{20}$ - 链烯基或 C_5-C_{40} - 芳基, 和

X 表示选自于 O、S 和 N- C_5-C_{40} - 芳基中的相同或不同的取代基。

2. 根据权利要求 1 的 1, 4, 2- 二氮杂磷杂环戊烷, 特征在于 X 是氧或硫。

3. 制备通式 (1) 的 1, 4, 2- 二氮杂磷杂环戊烷的方法,



通式 (1)

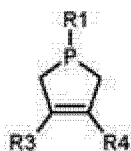
其中

R1 是 C_1-C_{20} - 烷基,

R2 各自独立地是相同或不同的 C_1-C_{20} - 烷基, 单不饱和的 $-C_1-C_{20}$ - 链烯基或 C_5-C_{40} - 芳基, 和

X 表示选自于 O、S 和 N- C_5-C_{40} - 芳基中的相同或不同的取代基,

其中通式 (2) 的 3- 磷杂环戊烯



通式 (2)

式中

R1 如上所定义和

R3, R4 是氢和 / 或甲基,

与通式 R_2-NCX 的化合物进行反应。

4. 根据权利要求 3 的方法, 特征在于 R3, R4 是氢。

5. 根据权利要求 3 或 4 的方法, 特征在于通式 (2) 的 3- 磷杂环戊烯与化合物 R_2-NCX 按照 1 : 2-1 : 5 的摩尔比率进行反应。

6. 根据权利要求 1 或 2 的 1, 4, 2- 二氮杂磷杂环戊烷作为催化剂的用途。

7. 根据权利要求 6 的用途, 特征在于该催化剂是用于从异氰酸酯起始的碳化二亚胺 / 脲酮亚胺的至少部分形成中的, 或用于从碳化二亚胺和异氰酸酯起始的 6- 亚氨基 -1, 3, 5- 三嗪 -2, 4- 二酮的至少部分形成中的那些催化剂。

1, 4, 2- 二氮杂磷杂环戊烷衍生物

[0001] 本发明涉及新型 1, 4, 2- 二氮杂磷杂环戊烷衍生物(1, 4, 2-Diazaphospholidin-D erivate), 涉及制备它的方法和涉及它作为催化剂的用途。

[0002] 二氮杂磷杂环戊烷, 尤其在五员环中具有 P-N-C-N-C 序列的种类, 是稀有的并且一般在反应中以中等收率存在, 该反应需要难以合成的反应物并且常常有副产物的形成, 这些副产物或者难于除去或者只能相当困难地再循环到反应物的生产周期中 (参见, 例如, Zhurnal Obshchei. Khimii (1980) 50 (7), 1446-1451; Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim. (1996) 7, 1857-1859; US 3551527, US 3980618, US 3989727, US 3980618, US 3965127, US 3904654)。

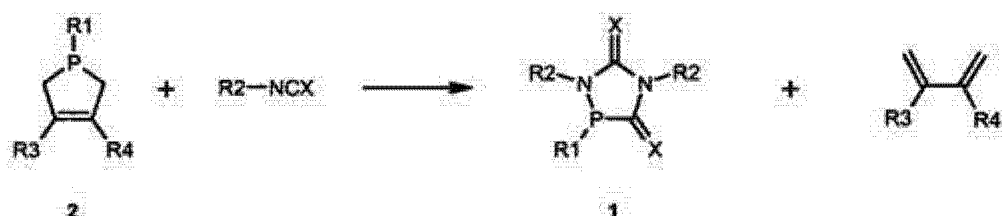
[0003] 具有偕位(geminal) 羰基和在环中两个 P-N 键的二氮杂磷杂环戊烷是从 Phosphorus and Sulphur (1980) 8, 27-36 中获知的。

[0004] 1, 4, 2- 二氮杂磷杂环戊烷-3, 5- 二酮, 1, 4, 2- 二氮杂磷杂环戊烷-3, 5- 二硫酮以及其中 R²-N= 取代基替代一个或两个硫族元素原子的相应磷杂环是完全未知的。

[0005] 2, 5- 二氢-1H- 磷杂环戊烯(posphole) 常常被不对称取代的等同物即 2, 3- 二氢-1H- 磷杂环戊烯所污染。后者理想地作为异氰酸酯低聚的催化剂, 使得它们首先必须在其用于该低聚反应中之前除去不希望有的成分如该 2, 5- 二氢异构体。

[0006] 现在非常令人吃惊地发现, 通式 (2) 的 2, 5- 二氢-1H- 磷杂环戊烯 (3- 磷杂环戊烯(phospholene) 类, 对称磷杂环戊烯类) 与异氰酸酯 R²-NCO (其中 X = O); 异硫氰酸酯 R²-NCS (其中 X = S) 或碳化二亚胺 R²-NCN-R² (其中 X = NR²) 的反应实际上相对于该 3- 磷杂环戊烯定量地得到通式 (1) 的 1, 4, 2- 二氮杂磷杂环戊烷结构。

[0007]



[0008] 这一程序例如适合于通过将该 2, 3 异构体衍生化来除去 2, 5- 二氢-1H- 磷杂环戊烯, 该异构体有利地用于该 NCO 低聚。另外有意义的是通式 (1) 的化合物用于催化应用中。

[0009] 本发明提供通式 (1) 的化合物以及制备它的方法, 和它作为催化剂的用途。

[0010] R¹, R² 各自独立地是相同或不同的、任选单或多不饱和的 C₁-C₂₀- 烷基, - 链烯基, - 炔基或 C₅-C₄₀- 芳基, 这些基团任选被杂原子 (N, O, S, 卤素) 取代或插入。

[0011] X 表示选自于 O、S 和 N-R² 中的相同或不同的取代基, 其中 X 优选是氧或硫。

[0012] R³, R⁴ 各自独立地是选自于 H, 烷基, 芳基中的相同或不同的取代基, 优选 H 和 / 或甲基。

[0013] 在根据本发明的制备上述 1, 4, 2- 二氮杂磷杂环戊烷衍生物的方法中, 通式 (2) 的 3- 磷杂环戊烯与异氰酸酯 R²-NCO, 异硫氰酸酯 R²-NCS 或碳化二亚胺 R²-N = C = N-R² 按照 1 : 2 至 1 : 100, 优选 1 : 2 至 1 : 5 的摩尔比率进行反应。

[0014] 本发明反应的合适起始材料主要是全部线性或支化的脂肪族、脂环族和芳族的单-,二-,三-和多-异氰酸酯,-异硫氰酸酯(芥子油)和-碳化二亚胺。后者能够有利地在一个步骤中从该母体异氰酸酯生产。

[0015] 例子包括:甲基异(硫)氰酸酯,乙基异(硫)氰酸酯,烯丙基异(硫)氰酸酯,下面提到的单-,二-,三-和多-异(硫)氰酸酯的全部区域异构体和立体异构体:丙基异(硫)氰酸酯,丁基异(硫)氰酸酯,己基异(硫)氰酸酯,辛基异(硫)氰酸酯,烷氧基烷基异(硫)氰酸酯,例如甲氧基丙基异(硫)氰酸酯,环己基异(硫)氰酸酯,(甲基)环己烷二异(硫)氰酸酯,乙基环己烷二异(硫)氰酸酯,丙基环己烷二异(硫)氰酸酯,甲基二乙基环己烷二异(硫)氰酸酯,苯基异(硫)氰酸酯,亚苯基二异(硫)氰酸酯,甲苯基异(硫)氰酸酯,甲代亚苯基二异(硫)氰酸酯,双(异(硫)氰酸根苯基)甲烷和多苯基多亚甲基多异(硫)氰酸酯(例如它们通过苯胺-甲醛缩合反应和后续的光气化制备(MDI)),丙烷二异(硫)氰酸酯,丁烷二异(硫)氰酸酯,戊烷二异(硫)氰酸酯,己烷二异(硫)氰酸酯(例如六亚甲基二异氰酸酯,HDI),庚烷二异(硫)氰酸酯,辛烷二异(硫)氰酸酯,壬烷二-和三异(硫)氰酸酯,癸烷二-和三异(硫)氰酸酯,十一烷二-和三异(硫)氰酸酯,十二烷二-和三异(硫)氰酸酯,异氟尔酮二异氰酸酯(IPDI),双(异(硫)氰酸根环己基)甲烷(例如H₁₂MDI,Desmodur® W),异(硫)氰酸根甲基甲基环己烷(例如4(3)-异(硫)氰酸根甲基环己基异(硫)氰酸酯)本身和从它们可获得的碳化二亚胺。

[0016] 对于异氰酸酯,生产它们的方法是不重要的,即使用或不使用光气。

[0017] 优选的是使用脂肪族异氰酸酯和上述类型的芥子油。

[0018] 用作起始材料的3-磷杂环戊烯和它们的制备路线已经描述在文献中:K. Dimroth in Comprehensive Heterocyclic Chemistry, Pergamon Press, Vol. 1, p. 514 ff, 1983 以及其中所引用的文献。

[0019] 1,4,2-二氮杂磷杂环戊烷的类型的新型物质是结晶固体或液体并且发现是一系列应用(例如在催化中)的有价值的产物或中间体。例如,它们是用于从异氰酸酯起始的部分碳化二亚胺/脲酮亚胺形成中的以及用于所形成的碳化二亚胺基团的(部分)进一步反应形成6-亚氨基1,3,5-三嗪-2,4-二酮(亚氨基三嗪二酮类,从2 mol的异氰酸酯和1摩尔的碳化二亚胺形成的杂环)的理想催化剂。

[0020] 尽管以异氰酸酯或碳化二亚胺为基础的通式(1)的产物一般是无色的(只要该母体异氰酸酯或碳化二亚胺不含发色基团),但是该异硫氰酸酯(芥子油)的本发明的转化产物一般是黄色至橙色的。

[0021] 它们具有为三价磷的衍生物所典型具有的反应性和能够例如被(大气)氧气或硫所氧化以及在磷原子上被烷基化剂进行烷基化。

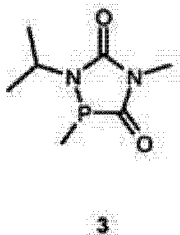
[0022] 在反应物中的双键在本发明的反应中是可允许的。

[0023] 本发明的反应,特别是该芳族系列中,也能够从异氰酸酯进行,且中间形成了碳化二亚胺-例如该反应通过少量的与通式(2)的化合物对应的P-氧化物(1-有机基-2,5-二氢-1H-磷杂环戊烯-1-氧化物类,磷杂环戊烯氧化物类)来催化,该氧化物可以同时加入到反应混合物中,其中一般获得其中X=O和N-R₂的化合物(1)的混合物。

[0024] 因为有空间需求的脂肪族异氰酸酯比线性脂肪族异氰酸酯更缓慢地反应,所以具有混合取代的化合物,例如通式(3)的化合物,也可通过反应条件的合适选择来获得。这

里,更高反应性的异氰酸酯的烷基存在于 1, 4, 2- 二氮杂磷杂环戊烷 -3, 5- 二酮环的 4 位上。

[0025]



实施例

[0026] 全部原料,除非另有说明,是从 Bayer 或 Lanxess 公司获得的产品。

[0027] 除非另有说明,否则,操作是在干氮气氛中在严格排除空气的情况下进行的。

[0028] 所使用的 1- 有机基 -2, 5- 二氢 -1H- 磷杂环戊烯 (对称磷杂环戊烯) 是通过文献方法获得的 (参见 K. Dimroth in Comprehensive Heterocyclic Chemistry, Pergamon Press, Vol. 1, p. 514 ff, 1983 和其中引用的文献)。

[0029] ^1H 和 ^{31}P NMR 谱分析 (后者,除非另有说明,总是质子去偶的) 在各情况下是在 Bruker, Karlsruhe, 德国公司的 DPX 400, AVC 400 或 DRX 700 仪器上,针对在 0.7 ml 的干燥、无氧、含 CDCl_3 的溶液中的 10-15 mg 的物质进行的。

[0030] ^{13}C NMR 谱分析是用上述仪器针对在干燥、无氧的 CDCl_3 中的约 30-50% 样品进行的。对于 ppm 标度所选择的参比是在合适溶剂中的少量四甲基硅烷 ($\delta = 0$ ppm) 或溶剂信号本身 ($\delta = 77.0$ ppm); 正号表示相对于标准位移到较低域。

[0031] 特征 NMR 数据报导如下:

[0032] <核> NMR: <化学位移 [ppm]> (<多重性: s = 单峰, d = 双重峰, t = 三重峰, q = 四重峰, m = 多重峰>) <耦合常数 [Hz]>。

[0033] 耦合核是磷,除非另有说明。

[0034] 实施例 1: 1, 2, 4- 三甲基 -1, 4, 2- 二氮杂磷杂环戊烷 -3, 5- 二酮

[0035] 经过 10 分钟的时间向 1.4 g (24.5 mmol) 的已冷却到 0°C 的甲基异氰酸酯中滴加 1.15 g (11.5 mmol) 的 1- 甲基 -2, 5- 二氢 -1H- 磷杂环戊烯 (对称 1- 甲基磷杂环戊烯)。混合物在冷浴 (逐渐地回到室温) 中搅拌另外 4 小时, 然后分析。除以上规定的目标化合物的信号之外, 观察到杂质的仅仅极低强度的信号。在杂质信号中的最强信号可归因于 1- 甲基 -2, 5- 二氢 -1H- 磷杂环戊烯 1- 氧化物 (对称 1- 甲基磷杂环戊烯氧化物) (^{31}P : 65.3 ppm(s))。

[0036] 反应混合物的真空蒸馏获得 1.75 g (理论值的 95%) 的目标化合物, 为无色、稍微油状的液体; 沸点 $80^\circ\text{C}/2$ 毫巴。

[0037] ^{31}P NMR: 30.7 ppm (s)

[0038] ^1H NMR: 3.0 ppm (s); 2.9 ppm (d) 7.6 Hz; 1.4 ppm (d) 4.0 Hz, 积分比 1:1:1

[0039] ^{13}C NMR: 182.7 ppm (d) 2.9 Hz; 157.4 ppm (d) 5.8 Hz; 29.0 ppm (d)

16.5 Hz, 26.6 ppm (s), 15.5 ppm (d) 32.0 Hz

[0040] 目标化合物的结构另外通过高分辨质谱测定法的结果来证实： $m/z = 160.04041$ (计算值： 160.04017) 和硫化磷的晶体结构分析 (参见实施例 4)。

[0041] 实施例 2: 1, 2, 4-三甲基-1, 4, 2-二氮杂磷杂环戊烷-3, 5-二硫酮

[0042] 首先, 320 mg (4.4 mmol) 的异硫氰酸甲酯 (从 ABCR 公司获得) 在供应氮气的情况下在浴温度 45°C 下和在减压下熔化 (不含溶解的气体), 然后, 在移走外部加热源的情况下, 滴加 200 mg (2 mmol) 的 1-甲基-2, 5-二氢-1H-磷杂环戊烯进行混合, 其中在滴加过程中颜色从黄色变深到橙色。该橙色混合物快速地固化, 在 70°C 下搅拌 4 小时, 然后分析。除以上规定的目标化合物的信号之外, 观察到杂质的仅仅极低强度的信号。这些杂质信号的最强信号可归因于 1-甲基-2, 5-二氢-1H-磷杂环戊烯 1-硫化物 (对称 1-甲基磷杂环戊烯硫化物) (^{31}P : 55.3 ppm(s))。

[0043] 反应混合物在 0.1 毫巴/浴温度 90°C 下的真空升华获得 340 mg (理论值的 88%) 的目标化合物, 最初为绿黄色荧光固体, 该固体第二天转化成柠檬黄色晶体物质, m. p.: 75°C。

[0044] ^{31}P NMR: 67.9 ppm (s)

[0045] ^1H NMR: 3.7 ppm (s); 3.3 ppm (d) 6.5 Hz; 1.6 ppm (d) 5.0 Hz, 积分比 1:1:1

[0046] ^{13}C NMR: 215.4 ppm (d) 21.5 Hz; 184.9 ppm (d) 5.6 Hz; 36.2 ppm (s); 34.8 ppm (d) 15.6 Hz; 20.0 ppm (d) 35.9 Hz。

[0047] 实施例 3: 1, 4-二丁基-2-甲基-1, 4, 2-二氮杂磷杂环戊烷-3, 5-二酮

[0048] a) 在室温下向 8.85 g (89.2 mmol) 的正丁基异氰酸酯中快速地添加 3.57 g (35.7 mmol) 的 1-甲基-2, 5-二氢-1H-磷杂环戊烯。在这一过程中, 无色液体混合物仅仅轻微地升温, 然后逐渐地改变颜色至浅黄色。在室温下搅拌 16 小时后, 利用 ^1H 和 ^{31}P NMR 进行分析。在 ^{31}P NMR 谱中, 在 65.1 ppm (1-甲基-2, 5-二氢-1H-磷杂环戊烯 1-氧化物), 24.1 ppm (目标化合物) 和 -41.0 ppm (1-甲基-2, 5-二氢-1H-磷杂环戊烯, 反应物) 处观察到 3 个单峰, 按照 1 : 17 : 35.7 的积分比。在 ^1H NMR 谱中, 除了未转化的正丁基异氰酸酯以及上述含 P 的反应物和 (副) 产物的信号外, 检测到 1, 3-丁二烯的 3 个特征信号 (6.33-6.23 ppm (m); 5.20-5.11 ppm (m); 5.08-5.00 ppm (m); 积分比 1:1:1)。无法辨别正丁基异氰酸酯的低聚物的信号。

[0049] 随后, 混合物在 50°C 下搅拌另外 70 小时, 然后通过蒸馏进行后处理。这得到 7.4 g (理论值的 85%) 的目标化合物, 为无色、稍微油状的液体, 沸点 93°C / 0.02 毫巴。

[0050] ^{31}P NMR: 24.2 ppm (s)

[0051] ^1H NMR: 约 3.4 ppm; 约 3.3 ppm (m); 约 1.5 ppm (m), 1.4 ppm (d) 4.5 Hz; 约 1.2 ppm (m); 0.82 ppm (t) J_{HH} 7.05 Hz; 0.80 ppm (t) J_{HH} 7.55 Hz, 积分比 1:1:2:1.5:2:1.5:1.5

[0052] ^{13}C NMR: 183.0 ppm (d) 1.9 Hz; 157.2 ppm (d) 5.8 Hz; 42.9 ppm (d) 14.6 Hz, 40.2 ppm (s), 31.6 ppm (d) 3.1 Hz; 30.0 ppm (s); 19.8 ppm (s); 19.7 ppm (s); 16.9 ppm (d) 32.9 Hz; 13.5 ppm (s)

[0053] 目标化合物的身份和纯度 (约 95%) 另外通过高分辨质谱测定法来研究: $m/z = 244.13479$ (计算值: 244.13407)。最常见的次级组分是 N, N'-二正丁基碳化二亚胺 (2.5%)

和 1,3,5-三-正丁基-1,3,5-三嗪-2,4,6-三酮(三-正丁基异氰脲酸酯,1.4%)。

[0054] b) 在室温下向 0.97 g (9.8 mmol) 的正丁基异氰酸酯中快速地添加 0.6 g (4.7 mmol) 的 1,3,4-三甲基-2,5-二氢-1H-磷杂环戊烯。没有观察到放热。最初无色的液体混合物逐渐改变颜色为浅黄色。在室温下搅拌 16 小时后,利用 ^1H 和 ^{31}P NMR 进行分析。该转化率比在 a) 中高得多;除了在 57.4 和 60.0/61.7 ppm 处的 P-氧化物(1,3,4-三甲基-2,5-二氢-1H-磷杂环戊烯-1-氧化物)和它的 2,3-二氢等同物(2 种异构体)(根据 ^{31}P NMR,总计约 4%)之外没有检测到副产物的信号。蒸馏后处理以 95% 收率获得比在 a) 步骤中明显更纯的产物(>99%,根据 GC),具有在 a) 中所列出的物理和光谱数据。

[0055] c) 在室温下向 1.74 g (17.5 mmol) 的正丁基异氰酸酯中快速地添加 0.8 g (7 mmol) 的 1,3-二甲基-2,5-二氢-1H-磷杂环戊烯。无色液体混合物没有加热并且逐渐地改变颜色为浅黄色。在室温下搅拌 16 小时后,利用 ^1H 和 ^{31}P NMR 进行分析。该转化率是在 a) 和 b) 中观察到的那些值之间。除了 P-氧化物(1,3-二甲基-2,5-(2,3)-二氢-1H-磷杂环戊烯-1-氧化物,66,4 (70,5) ppm,总计约 3,8 mol %,根据 ^{31}P NMR) 之外没有检测到副产物的信号。蒸馏后处理以 94% 收率获得具有与 b) 相当的纯度的产物,具有在 a) 中列出的物理和光谱数据。

[0056] 实施例 4:1,2,4-三甲基-1,4,2-二氮杂磷杂环戊烷-3,5-二酮-2-硫化物

[0057] 425 mg (2.6 mmol) 的 1,2,4-三甲基-1,4,2-二氮杂磷杂环戊烷-3,5-二酮(参见实施例 1) 与 157 mg (4.9 mmol) 的元素硫的混合物被加热至 70°C 保持 24 小时。随后,混合物用少量二氯甲烷溶解,未溶解的硫被滤出,通过用正己烷覆盖来诱导缓慢的结晶。第一晶体级分(50 mg,理论值的 9.8%,m.p. 95°C) 含有通过晶体结构分析法来研究的单晶。所设想的结构得到证实。

[0058] 实施例 5:1,4-二丁基-2,2-二甲基-3,5-二氧代-1,4,2-二氮杂磷杂环戊烷-2-~~磷~~碘化物

[0059] 820 mg (3.3 mmol) 的 1,4-二丁基-2-甲基-1,4,2-二氮杂磷杂环戊烷-3,5-二酮(参见实施例 3) 与 6.27 g (44 mmol) 的甲基碘(从 Aldrich 获得) 的混合物在磁力搅拌棒的搅拌作用下,在回流(浴温度:至 80°C) 下加热 24 小时。黄色混合物(它的粘度显著提高) 在没有进一步后处理的情况下由 NMR 谱进行分析:

[0060] ^{31}P NMR: 39.2 ppm (95%), 在 13.8 ppm 处的副产物(可能是反应物的 P-氧化物,5%)

[0061] ^1H NMR:(仅仅盐的信号):约 4.0 ppm (m);约 3.7 ppm (m);3.1 ppm (d) 14.6 Hz;约 1.7 ppm (m);约 1.6 ppm (m);约 1.4 ppm (m);约 1.3 ppm (m);0.91 ppm (t) J_{HH} 7.6 Hz;0.89 ppm (t) J_{HH} 7.55 Hz,积分比 1:1:3:1:1:1:1:1.5:1.5。

[0062] 实施例 6:2,4-二甲基-1-(丙烷-2-基)-1,4,2-二氮杂磷杂环戊烷-3,5-二酮

[0063] 在室温下经过 1 小时的时间向 0.41 g (7.2 mmol) 的甲基异氰酸酯和 6.13 g (72 mmol) 的 2-丙基异氰酸酯的混合物中添加 0.7 g (7 mmol) 的 1-甲基-2,5-二氢-1H-磷杂环戊烯。没有观察到放热。最初无色的液体混合物逐渐改变颜色为浅黄色。在室温下搅拌 48 小时,然后利用 ^1H 和 ^{31}P NMR 和 GC-MS 进行分析。除了未转化的 1-甲基-2,5-二氢-1H-磷杂环戊烯和少量的它的 P-氧化物外,在 ^{31}P NMR 谱中还观察到在 30.8 ppm (1,2,4-三甲基-1,4,2-二氮杂磷杂环戊烷-3,5-二酮;参见实施例 1) 和 15.6 ppm (化合物 3) 处的主

要 2 个单峰。积分比是 1 : 2.2。由气相色谱法测得的这一比率是 1 : 3.5。N- 键接的环外取代基的排列利用 2D NMR 得到证实。

[0064] 实施例 7 :

[0065] 2- 甲基 -1,4- 二 (丙 -2- 烯 -1- 基)-1,4,2- 二氮杂磷杂环戊烷 -3,5- 二硫酮和 2- 甲基 -1,4- 二 (丙 -2- 烯 -1- 基)-1,4,2- 二氮杂磷杂环戊烷 -3,5- 二硫酮 2- 硫化物

[0066] 在室温下,1.15 g (11.6 mmol) 的异硫氰酸烯丙酯 (从 ABCR 公司获得) 与 56 mg (5.6 mmol) 的 1- 甲基 -2,5- 二氢 -1H- 磷杂环戊烯一起滴加掺混,在此过程中随着温度稍微地提高,颜色从黄色明显变深至红橙色。在静置一夜后,红橙色液体混合物通过 ^{31}P NMR 进行分析 :64.3 ppm (s),然后用过量的硫,220 mg (6.99 mmol),转化成 P- 硫化物, ^{31}P :59.0 ppm (s), MS :分子离子 m/z 276 (70%), 基峰 :m/z 177, {M- 烯丙基 NCS}。

[0067] 实施例 8 :

[0068] 2- 甲基 -1,4- 二苯基 -1,4,2- 二氮杂磷杂环戊烷 -3,5- 二酮和 N,N'-(2- 甲基 -1,4- 二苯基 -1,4,2- 二氮杂磷杂环戊烷 -3,5- 二叉基 (diyliden)) 双苯胺

[0069] 经过 10 分钟的时间向 2.8 g (23.5 mmol) 的苯基异氰酸酯中滴加 0.96 g (9.5 mmol) 的 1- 甲基 -2,5- 二氢 -1H- 磷杂环戊烯。在这一时间中,混合物稍微地升温,改变颜色为黄橙色,固体沉积。在室温下搅拌 / 静置 24 小时后,将混合物溶于二氯甲烷中,用 ^{31}P NMR 和 GC/MS 分析。

[0070] ^{31}P NMR :在 38.3 和 34.5 ppm 处的大约相等强度的两个单峰。

[0071] GC/MS :除了痕量的二苯基碳化二亚胺外,仅仅检测到目标化合物 (约 1:1) 和 1,3,5- 三苯基 -1,3,5- 三嗪 -2,4,6- 三酮 (三苯基异氰脲酸酯) 和 1,3,5- 三苯基 -6-(苯基亚氨基)-1,3,5- 三嗪 -2,4- 二酮 (从 2 mol 的异氰酸苯酯和 1 摩尔的二苯基碳化二亚胺形成)。

[0072] 实施例 9 :催化的应用实施例

[0073] 向 20.9 g (0.12 mol) 的六亚甲基二异氰酸酯中添加 1.7 g (7 mmol) 的在实施例 3b 中所述的化合物,混合物在 100°C 下搅拌 24 小时。在这一过程中,澄清液体混合物的折射指数 (n_D^{20}) 从 1.4559 升高到 1.4689。NMR 谱验证了脲酮亚胺结构的形成。随后,添加 920 mg 的正丁醇停止反应。甚至在 100°C 下进一步搅拌的过程中 (4 小时),没有观察到混合物的折射指数的进一步提高。NMR 谱保持无变化。