

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02808948.0

[51] Int. Cl.

B01J 31/02 (2006.01)

C07B 39/00 (2006.01)

C07C 205/12 (2006.01)

C07C 205/10 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 4 月 29 日

[11] 授权公告号 CN 100482344C

[22] 申请日 2002.4.12 [21] 申请号 02808948.0

[30] 优先权

[32] 2001. 4. 12 [33] FR [31] 01/05034

[32] 2002. 4. 10 [33] FR [31] 02/04522

[86] 国际申请 PCT/FR2002/001286 2002. 4. 12

[87] 国际公布 WO2002/092226 法 2002. 11. 21

[85] 进入国家阶段日期 2003. 10. 27

[73] 专利权人 罗狄亚化学公司

地址 法国布洛涅 - 比扬古

[72] 发明人 V·沙南 H-J·克里斯陶

M·泰勒费尔

[56] 参考文献

US 5401814A 1995.3.28

US 5463148A 1995.10.31

CN 1244139A 2000.2.9

审查员 王 辉

[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 龙传红

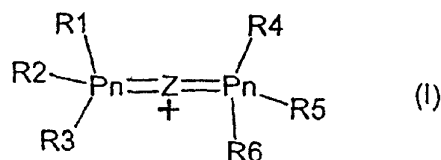
权利要求书 5 页 说明书 36 页 附图 1 页

[54] 发明名称

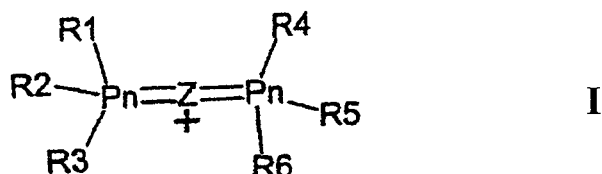
亲核取代用催化剂、它的合成、包含它的组
合物以及它的用途

[57] 摘要

本发明涉及芳族亲核取代用新型催化剂。所述
催化剂是通式(I)的化合物,其中:R₁、R₂、R₃、
R₄、R₅和R₆相同或不同并且选自烷基;Pn 有利地
相同并且选自周期高于氮的第 V 族准金属元素;Z
是第 V 族准金属元素,有利地不同于 Pn;优选氮
(N、P、As、Sb)。本发明可应用于有机合成。



1. 通式 (I) 的化合物作为亲核取代用催化剂的用途,



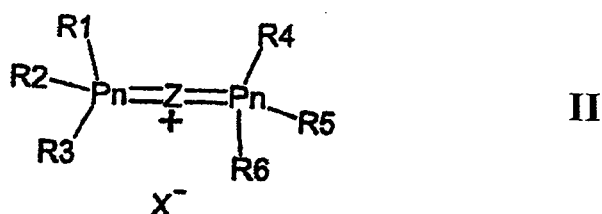
其中:

- R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 可以相同或不同, 选自烃基基团,
- Pn 是磷;
- Z 是氮。

2. 权利要求 1 所述的用途, 其特征在于式 (I) 的化合物作为芳族亲核取代用催化剂。

3. 权利要求 1 所述的用途, 其特征在于式 (I) 的化合物呈中性。

4. 权利要求 1 所述的用途, 其特征在于式 (I) 的化合物是阳离子化合物, 并且以式 (II) 所示盐的形式加入:



其中 X^- 是选自阴离子和阴离子混合物的抗衡离子。

5. 权利要求 4 所述的用途, 其特征在于阴离子和阴离子混合物选自单价阴离子。

6. 权利要求 1 所述的用途, 其特征在于所述烃基基团 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 选自:

- 烷基,
- 任选取代的芳基,
- 氨基和亚氨基,

- 烃氧基;
- 聚合物臂。

7. 权利要求 6 所述的用途, 其特征在于当所述烃基基团 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 是氨基和亚氨基时, 其中键合至 P_n 的氮不带有氢。

8. 权利要求 1 所述的用途, 其特征在于基团 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 各自包含不超过 20 个碳原子。

9. 权利要求 1 所述的用途, 其特征在于式 (I) 的化合物总计包含不超过 100 个碳原子。

10. 权利要求 1 所述的用途, 其特征在于式 (I) 的化合物总计包含不超过 60 个碳原子。

11. 权利要求 1 所述的用途, 其特征在于 R_1 、 R_2 和 R_3 相同。

12. 权利要求 1 所述的用途, 其特征在于 R_4 、 R_5 和 R_6 相同。

13. 权利要求 1 所述的用途, 其特征在于 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 相同。

14. 权利要求 1 所述的用途, 其特征在于至少 3 个基团 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 都通过芳族碳原子和/或全烷基化的胺或亚胺官能团的氮原子而键合至 P_n 。

15. 权利要求 1 所述的用途, 其特征在于至少 4 个基团 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 都通过芳族碳原子和/或全烷基化的胺或亚胺官能团的氮原子而键合至 P_n 。

16. 权利要求 1 所述的用途, 其特征在于至少 5 个基团 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 都通过芳族碳原子和/或全烷基化的胺或亚胺官能团的氮原子而键合至 P_n 。

17. 权利要求 1 所述的用途, 其特征在于所有的基团 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 都通过芳族碳原子和/或全烷基化的胺或亚胺官能团的氮原子而键合至 P_n 。18. 权利要求 4 所述的用途; 其特征在于抗衡离子 X^- 选自阴离子和阴离子的混合物, 其略微呈亲核性。

19. 权利要求 1 所述的用途, 其特征在于, 基团 R_1 至 R_3 中不超过两个和/或基团 R_4 至 R_6 中不超过两个是烷基, 并且其特征还在于它

包含多于 12 个碳原子。

20. 权利要求 1 所述的用途, 其特征在于式 (I) 化合物通过下述方法制备, 该方法包括下述步骤, 其中:

· 三价 Pn 化合物;

· 式 $(R_1)(R_2)(R_3)Pn=ZM$ 所示的类亚氨, 其中 m 代表氢, 或者可生成容易离解的盐的阳离子; 和

· 任选地, 能够生成正卤素而不会释放水的试剂, 依次或同时进行反应。

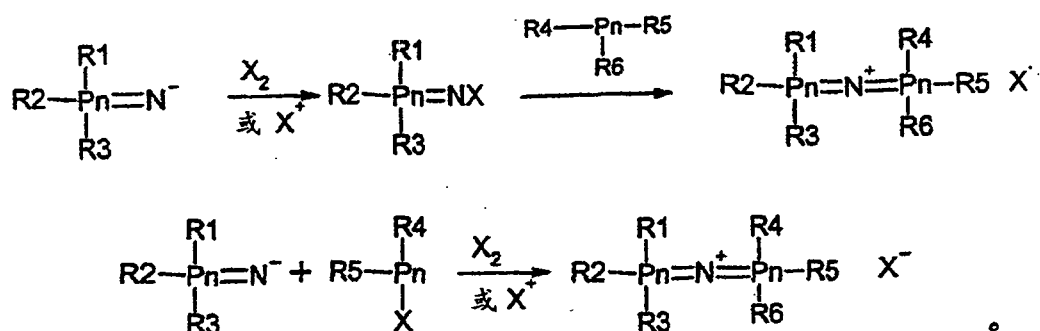
21. 权利要求 20 所述的用途, 其特征在于 m 代表选自季铵、季磷、碱金属的阳离子。

22. 权利要求 21 所述的用途, 其特征在于 m 代表锂离子。

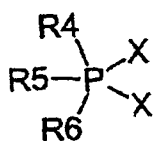
23. 权利要求 20 所述的用途, 其特征在于所述能够生成正卤素而不会释放水的试剂是分子卤素。

24. 权利要求 20 所述的方法, 其特征在于所述能够生成正卤素而不会释放水的试剂是分子溴。

25. 权利要求 20 所述的用途, 其特征在于所述类亚氨在与式 $P(R_4)(R_5)(R_6)$ 所示的三价化合物接触之前或期间受到卤素(X_2)的作用而得到下列反应序列之一:



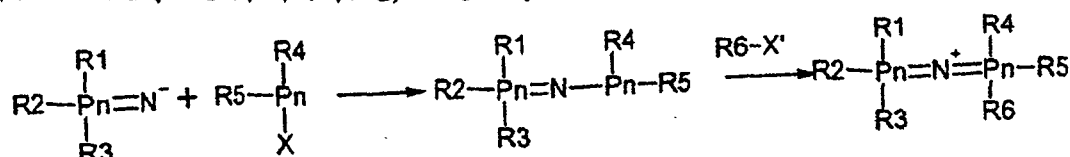
26. 权利要求 20 所述的用途, 其特征在于所述三价 Pn 化合物是式 $P(R_4)(R_5)(R_6)$ 所示的磷并且在与类亚氨或者其盐接触之前或期间受到卤素的作用, 从而形成、至少暂时形成下式的卤代磷鎓卤化物:



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 如权利要求 1 所定义。

27. 权利要求 26 所述的用途，其特征在于所述三价 Pn 化合物是式 $\text{P}(\text{R}_4)(\text{R}_5)(\text{R}_6)$ 所示的磷并且在与类亚氮或者其盐接触之前或期间受到分子溴的作用。

28. 权利要求 20 所述的用途，其特征在于所述三价 Pn 衍生物是卤代的，并且其特征还在于未加入能够生成正卤素而不会释放水的试剂，以便于进行下列反应之一：



29. 一种可用于亲核取代的组合物，其特征在于它包括

- 极性非质子溶剂，
- 亲核试剂，
- 权利要求 1 至 28 中任一项所述的式 (I) 的化合物，

反应中所用的催化剂与亲核试剂之间的摩尔比不小于 0.1%。

30. 权利要求 29 所述的组合物，其特征在于所述亲核试剂是阴离子型。

31. 权利要求 29 所述的组合物，其特征在于反应中所用的催化剂与亲核试剂之间的摩尔比不小于 0.5%。

32. 权利要求 29 所述的组合物，其特征在于反应中所用的催化剂与亲核试剂之间的摩尔比不小于 1%。

33. 权利要求 29 所述的组合物，其特征在于反应中所用的催化剂与亲核试剂之间的摩尔比不小于 0.5%。

34. 权利要求 29 所述的组合物，其特征在于所述亲核试剂选自卤化物。

35. 权利要求 29 所述的组合物，其特征在于所述亲核试剂是氟化

物。

36. 一种亲核取代的方法，其特征在于使通式 (III) 的芳族底物：



- 其中 Ar 是芳基，其中载有 Ξ 的核是缺电子型，这要么因为在其环中它包括至少一个杂原子，要么因为除 Ξ 之外其取代基的 σ_p 之和至少等于 0.2；和

- 其中 Ξ 是离去基团；

与权利要求 29-35 任一项所述的组合物接触。

37. 权利要求 36 所述的方法，其特征在于除 Ξ 之外其取代基的 σ_p 之和至少等于 0.4。

38. 权利要求 36 所述的方法，其特征在于除 Ξ 之外其取代基的 σ_p 之和至少等于 0.5。

39. 权利要求 36 所述的方法，其特征在于离去基团 Ξ 以阴离子 Ξ^- 的形式。

40. 权利要求 36 所述的方法，其特征在于 Ar 还带有至少 1 个除 Ξ 之外的离去基团。

亲核取代用催化剂、它的合成、 包含它的组合物以及它的用途

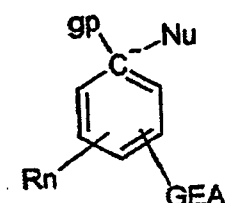
技术领域

本发明涉及一种实施亲核取代、尤其 $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ 型亲核取代的新型方法，更具体涉及新型催化剂。尽管宣称的作用相对较少，本发明仍然涉及这些催化剂用于 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应的用途。

发明内容

本发明更具体涉及包括下列反应图式的芳族亲核取代反应：

- 亲核试剂进攻芳族底物，所述亲核试剂和所述底物在载有离去基团的碳上成键，从而形成称之为 Meisenheimer 中间体(当亲核试剂是阴离子时)或等同物的中间体化合物，然后
- 失去所述离去基团。

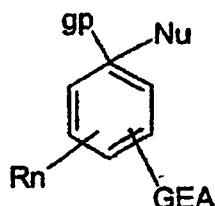


带有任选基团 R 的 Meisenheimer 中间体例子

n 取代基的数量

GEA 吸电子基团

Nu 阴离子性亲核试剂



等同于带有任选基团 R 的 Meisenheimer 中间体的中间体例子

EWG 吸电子基团

Nu 中性亲核试剂

$\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ 中间体的实例如下：

这类反应特别有利于获得卤代芳族衍生物，尤其用于实现氟与芳族底物上更高级卤素或假卤素之间的交换(exchange)。

因而离去基团可以是硝基，有利地是假卤素或者优选卤原子，特别是原子序数高于氟的卤原子。

术语“假卤素”意指在离去时导致生成氧化阴离子的基团，阴离子的电荷由硫族原子而产生，它的酸性至少等于乙酸的酸性，有利地等于硫酸的第二酸性，优选等于三氟乙酸的酸性。为了确定在酸度标度上的位置，应当参照由羧酸至乙酸的中等至强酸度的 pK_a 值，并确定在始于三氟乙酸的哈米特(Hammett)常数(参见图 1)标度上的位置。

作为这类假卤素的解释说明，具体可提及的是在载有硫的碳上全卤代的亚磺酸和磺酸，以及全氟化羧酸官能团 α 位的羧酸。

若离去基团是硝基，该基团一般用氯或氟原子置换。然而，大多数这些试剂需要在很高的温度下使用，作用机理并不总是亲核取代。而且，失去硝基会导致生成氧化和卤代的氮衍生物，对于底物它们尤其是进攻性的甚至是爆发性的。

至于涉及用另外的卤原子取代芳核上卤原子的形式，通常这要求所述核至少部分失活。为此，要转化的芳基优选缺电子并且它的电子密度至多等于苯的电子密度，至多在氯苯、优选二氯苯的电子密度范围内。

这一损耗(depletion)可能是由于芳环(六元环)中存在杂原子，例如在吡啶或喹啉(该情形下的损耗涉及六元环)中。在该具体情形下，损耗足够大以至于极易发生取代反应并且不需要任何特殊的协同活化作用。该芳环上的吸电子取代基也可以导致缺电子状态。这些取代基优选选自通过诱导效应或通过中介效应而吸电子的基团，正如 J. March 编著的有机化学参考书“高等有机化学”第三版(Wiley 出版, 1985)中所述(具体参见第 17 页和第 238 页)。作为这些吸电子基团的解释说明，特别可提及的是 NO_2 、季铵、 R_f ，尤其是 CF_3 、 CHO 、 CN 和 COY 基团， Y 可以是氯、溴或氟原子或者烷氧基基团。

上述卤素-卤素交换反应实际上构成了可以获得氟代芳族衍生物的主要合成路线。

因此，最广泛用于制造氟代衍生物的技术之一是使卤代的、通常是氯化的芳族衍生物与一种或多种无机原料的氟反应以交换卤素。一般使用碱金属氟化物，通常是一种原子量高的碱金属氟化物，例如氟化钠，尤其是氟化钾、氟化铯和/或氟化铷。

一般而言，所用氟化物是氟化钾，这是令人满意的经济兼顾方式。

在这些条件下，已经提出了许多方法，例如法国专利证书附加号 2353516 和 Chem. Ind.(1978)-56 条款(article)中所述的那些方法，并且这些方法在工业上应用以获得芳基氟化物，其上芳基接枝吸电子基团，或者换之，芳基是天然缺电子型，例如吡啶核。

然而，除了底物特别适于这类合成的情况之外，该技术具有缺点，主要是以下将分析的缺点。

反应慢，而且由于停留时间长，因而投资大。就缺电子核而言已经提到的该技术通常应用在可高达大约 250℃ 甚至 300℃ 的高温下，即最稳定的有机溶剂开始分解的温度范围。

除非使用特定的昂贵试剂，例如原子质量高于钾的碱金属的氟化物，产率相对而言将保持中等水平。

最后考虑到这些碱金属的价格，它们的工业应用只针对高附加值产品并且产率和动力学的提高得以证明的情况，然而这是很少见的情形。

为了解决或克服这些困难，已经提出了许多改进方法。由此提出了新型催化剂，特别可提及的是四二烷基氨基磷鎓，特别是德国 Hoechst 公司及其子公司 Clariant 和 Aventis 申请的专利申请(例如 USP6114589; US6103659; 等等)以及 Albemarle 公司申请的专利申请中所述的那些催化剂。

无可否认，这些新型催化剂确实存在许多优于普通催化剂的优点，但是从它们的价格和它们的复杂性方面考虑并未提供有益之处。

因此，本发明的一个目的是提供亲核取代催化剂，它尤其可用于

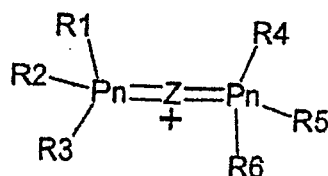
催化 SN_2 和以上所有 SN_{Ar} 反应。

本发明的另一目的是提供尤其可用于催化 SN_{Ar} 反应的亲核取代催化剂，即使作为所述 SN_{Ar} 部位的核仅仅是弱缺电子型。

本发明另一目的是提供同样是相转移剂的亲核取代催化剂。

本发明另一目的是提供具有较高分解温度的亲核取代催化剂，例如分解温度至少等于 200°C ，有利地至少等于 250°C ，甚至至少等于 300°C 。

借助于使用通式 (I) 的化合物作为亲核取代催化剂而达到这些目的和以下将述及的其它目的：



其中：

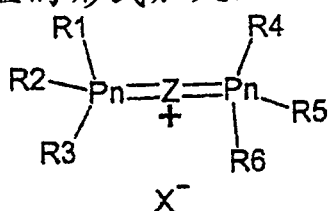
- R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 可以相同或不同，并且选自烷基，基团 R_1 至 R_6 之一可以是氢，只要 R_1 至 R_6 的其它基团使得该分子包含多于一个、优选多于两个 $\text{Pn}=\text{Z}=\text{Pn}$ 序列（在该情况下，一个或多个 Pn 可以为几个序列所共有， Pn 有利地是 P 而 Z 有利地是 N）；

- Pn 有利地相同，并且选自周期高于氮的第 V 族准金属 (metalloid) 元素；

- Z 是第 V 族准金属元素，它有利地不同于 Pn ，优选氮 (N、P、As 或 Sb)。

基团 R_1 至 R_6 之一是氢的情形并非优选的。

式 (I) 的化合物可以是中性的，此时它们是两性的，换句话说，在同一分子内它们具有式 (I) 所示的阳离子官能团和确保电中性的阴离子官能团；不过，最易于使用的式 (I) 的化合物是阳离子化合物并且有利地以式 (II) 所示盐的形式加入：



其中:

- X^- 是选自阴离子和阴离子混合物的抗衡离子, 阴离子和阴离子混合物有利地选自单价阴离子;

- 所述烃基 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 通常选自:

· 烷基;

· 任选取代的芳基;

· 氨基和亚氨基, 有利的是其中键合至 P_n 的氮不带有氢; 氨基当中, 优选 N,N-二烷基氨基、N,N-二芳基氨基和 N-芳基-N-烷基氨基基团; 亚氨基当中, 特别适宜的是单-和二芳基酮亚氨基、膦亚氨基, 尤其是三烷基-、二烷基芳基-、二芳基烷基-和三芳基膦亚氨基, 包括环状体和包括胍类 $[(>N-)_2C=N-]$ 的脒衍生物[式 $>N-C(-)=N-$ 型, 其中 $(-)$ 代表开放键]可以通过它们的胺官能团或通过它们的亚胺官能团而键合至 P_n ;

· 膦基, 例如二烷基膦基、烷基芳基膦基和尤其二芳基膦基; 然而, 尤其当 P_n 是磷时, 优选每个 P_n 原子有不超过两个、有利地不超过一个这类基团;

· 炔氧基基团;

· 聚合物臂(arm)。

从后面将可以看出, 其中基团 R_4 、 R_5 或甚至 R_6 是膦亚氨基的化合物易于合成。这些膦亚氨基当中, 可以提及的是其中磷载有芳基、烷基或二烷基氨基的那些基团。

构成上述化合物一部分的芳基有利地是碳环的, 碳环在意义上取其相反于杂环的含义。

术语“烷基”取其语源学含义, 意指已经除去 OH 官能的醇残基。因而, 它基本上包括通过碳原子 sp^3 杂化而生成自由键的基团, 该碳原子仅键合到碳或氢上。在本发明上下文中, 同样可以提及的烷基是式 C_nH_{2n+1} 的化合物、用原子和/或官能团(按照应用的不同, 为了避免副反应, 优选在本发明操作条件下呈惰性的官能团)取代的烷基、

以及特别是载有醚官能并且具体是衍生自环氧化物(尤其乙烯的和/或全烷基化胺官能的环氧化物)的单-、低聚-或聚乙氧基化链的那些烷基,用卤素取代的那些烷基和带有一个或多个芳核的那些烷基。

所述烷基也可以具有季铵或磷鎓官能团。

除它们代表臂的情形之外,基团 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 有利地包含不超过 20 个碳原子,除非键合至聚合物,该分子总计包括不超过 100 个碳原子并且优选不超过 60 个碳原子。

优选的是,基团 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 中不超过两个代表聚合物臂;该桥臂经由与脂族或芳族碳原子的键或者经由与亚氨基或氨基的键而连接至相应的 Pn 原子。

不过,事实上更多使用未键合至聚合物的分子。

为了易于合成,优选 R_1 、 R_2 和 R_3 是相同的。同样对于 R_4 、 R_5 和 R_6 也是这样。

基团 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 可以键合在一起并且可以成环。

特别是:

- R_1 、 R_2 和 R_3 可以键合在一起并且可以成环, 和

- R_4 、 R_5 和 R_6 可以键合在一起并且可以成环。

若 Pn 相同,基团 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 相同的催化剂则比较容易合成,因而不太昂贵。因此在这点上这样的情形是优选的。然而,不包括 Z 周围的这种对称性的化合物的活性常常是优异的。

如上所述,当所述烃基 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 经由碳而连接至 Pn 原子,该碳原子可以是 sp^3 脂族杂化的碳原子,或者 sp^2 杂化碳原子,即尤其是由于乙烯基的不稳定性带来的芳族碳原子。与芳族原子的键合是优选的。另一类键合也是优选的,它是通过胺官能的氮原子或亚胺官能的氮原子而形成的键合。

因此,理想的是,至少 3 个、有利地至少 4 个、优选至少 5 个并且更优选所有的基团 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 都通过芳族碳原子和/或全烷基化胺或亚胺官能团的氮原子而键合至 Pn 。

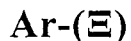
若全烷基化亚胺是膦亚胺,这将导致具有一个共同原子 Pn 的几个

$Pn=N=Pn$ 类型的序列；该情形下，当分子 4 级对称（四个相同的取代基）时，为了确保在溶剂中的溶解性，优选碳原子数大于氮原子和磷原子之和的至少三分之一并且有利地是大于氮原子和磷原子之和的至少二分之一。

抗衡离子有利地选自略微亲核性的阴离子和阴离子 X^- 的混合物，也就是说，当它们单独使用时，它们使得 XH 的 pK_a 不超过 3，有利地不超过 2，优选不超过 1 并且更优选不超过零，而当它们由阴离子的混合物组成时，至少一种阴离子是略微亲核性的。

然而，应当注意，对应于超强酸的抗衡离子会减弱催化作用；因此，溴根比 BF_4^- 更有效。由此，无论在何种可能的情况下，当需要强催化作用时，优选的是避免使用对应于高哈朱特常数的抗衡离子，因而选择对应于哈朱特常数不超过 12 并且优选不超过 10 的酸的阴离子。

按照本发明优选实施方案之一，该用途施用于可用于实现芳族底物上的 SN_{Ar} 型亲核取代的方法，其特征在于通式 (III) 的芳族底物：



- 其中 Ar 是芳基，该芳基中载有 Ξ 的核是缺电子型，这要么因为在其环中它包括至少一个杂原子，要么因为除 Ξ 之外其取代基的 σ_p 之和至少等于 0.2，有利地至少等于 0.4 并且优选至少等于 0.5；这些取代基可能是离去基团，在随后的 SN_{Ar} 中引起新取代由此能够成为所指的 Ξ ；

- 其中 Ξ 是离去基团，有利地以阴离子 Ξ^- 的形式；受到亲核试剂的进攻作用，该亲核试剂能够在式 (I) 催化剂的存在下与取代基 Ξ 或取代基 Ξ 的至少一个进行交换。

理想的是，反应中采用的催化剂与亲核试剂之间的摩尔比至少等于 0.1%，有利地是 0.5%，优选 1%，更优选 0.5%。

同样理想的是，反应中采用的催化剂与底物之间的摩尔比至少等于 0.1%，有利地至少等于 0.5%，优选至少等于 1%，更优选至少等于 0.5%。

严格地说，这里没有上限，除非式 II 的化合物用作作为 X^- 载体

的试剂，也就是亲核试剂，那么更经济有效的是反应中所用的催化剂与亲核试剂之间的摩尔比不超过 1/3，有利地不超过 1/5，优选不超过 10%。

有利地， Ξ^- 的亲核性比与它进行交换的亲核试剂要弱；既然亲核性标度难于使用，本领域熟练技术人员可以利用经验法则，也就是 ΞH 的酸性有利地比质子化形式的亲核试剂更强。 Ξ 可以是硝基或季铵基团，但是优选它是假卤素基团或者优选选自氯、溴和碘的卤原子。

术语“假卤素”意指失去它而导致生成氧化阴离子的基团，阴离子的电荷由硫族原子而产生，并且它的酸性（用哈朱特常数表示）至少等于乙酸的酸性，有利地等于硫酸的第二酸性，并且优选等于三氟乙酸的酸性。

作为这类假卤素的解释说明，具体可提及的是对应于亚磺酸和磺酸阴离子，亚磺酸和磺酸有利地在载有硫的碳上全卤代，还有全氟化羧酸官能团 α 位的羧酸。

由于当 Ξ 代表碘原子时比较容易进行亲核取代反应，因而当 Ξ 表示氯或溴原子或者假卤素时所要求保护的方法尤其有利。

至于 Ar 的取代基，有时称作“基团 R”；它们位于芳核上，并且如此选择使得它们诱导核上的电子所产生的总损耗(depletion)足以活化底物并且稳定 Meisenheimer 配合物(参看以上指示)。

由此取代的芳族底物具有至多等于苯基的电子密度，有利地至多在氯苯基、优选二氟苯基的电子密度范围内。

该损耗也可能是由于芳环中存在杂原子，例如在吡啶或喹啉中。重要的是应当指出，这类损耗仅仅当 Ar 代表具有六元环和第 V 族杂原子(主要是氮和磷)的化合物时才可观察到，这是在 de la Société Chimique de France 1966 年 1 月公报增刊上出版的元素周期表中所定义的第 V 族杂原子。

优选地，基团或至少一个基团 R 是非离去性吸电子取代基，更优选它不同于基于碳的取代基。

当它们吸电时取代基 R 可以选自卤原子和下列基团：

- NO₂
- SO₂Alk 和 SO₃Alk
- Rf, 优选 CF₃
- CN
- CHO
- COAlk
- COΞ', 其中 Ξ'选自与 Ξ相同的取值, 优选范围相同
- COOAlk
- 磷酰(phosphone)和磷酸酯

符号 Alk 代表氢, 或者, 有利地是线性或支化的, 优选 C₁-C₄ 烷基。

更特别可提及的基团 R 的实例优选是卤原子和硝基基团。

吸电子取代基 R 相对于离去基团 Ξ 而言更优选位于邻位和/或对位。

至于意欲置换芳族底物上离去基团 X 的亲核试剂, 它可以在辐射反应期间原位生成。

作为可用于本发明的亲核试剂, 尤其可提及的是:

- 磷化氢、砷化氢和氨,
- 膦类、胂类和胺类, 以及它们的阴离子,
- 水及其阴离子,
- 醇类和醇盐,
- 胍和氨基脒,
- 弱酸的盐类例如羧酸盐、硫醇盐、硫醇和碳酸盐,
- 氰化物及其盐类,
- 丙二酸衍生物, 和
- 亚胺类。

在所要求保护的方法中最特别有利的是含氮亲核衍生物。

其亲核官能团是阴离子的亲核试剂可得到良好结果。

本发明另一目的是提供一种方法, 该方法尤其可用于实现氟与芳

族底物上原子序数更高的卤素之间的交换反应，特别是氟与氯之间的交换反应。

逆交换反应，也就是一种卤素与更高行的卤素的置换，也是可能的。不过，这类反应不是很有利并且也更难于实现。尽管如此，本领域熟练技术人员仍然能够利用本方法的教导来实现其它交换反应，尤其这些逆交换反应。

当氟与原子序数更高的卤素发生交换反应时，优选使用氟化物作为亲核试剂。

有利地，氟化物是原子序数至少等于钠的碱金属的氟化物，优选氟化钾。

碱金属或碱土金属的氟化物至少部分以固相形式存在。

一般而言，在低于采用普通催化剂（其最基本的例子是四甲基铵）实施反应时所选的温度下进行反应。

反应通常在溶剂中进行，在该情形下，优选在比该所用溶剂可接受的温度下限低至少 10℃、有利地低至少 20℃ 并且优选低至少 40℃ 的温度下进行反应。

随着最易挥发的化合物的生成还可以逐渐地连续回收它们。这一回收例如通过蒸馏来进行。

按照一种可能的实施方案，部分地或完全通过本发明的微波进行加热；此时，优选微波在短时间（从 10 秒至 15 分钟）内发射并且与冷却相交替。微波发射期和冷却期各自的持续时间如此选择，使得在每一微波发射期末尾的温度仍然低于起始设定的温度，这通常小于反应混合物各成分的耐受温度。

还可以实施这样的加热过程，其中反应混合物同时经受微波和冷却的作用。按照该变换方式，选择由微波释放的能量，使得对于通常为工作温度的起始设定温度而言，它等同于由冷却系统除去的热量加上或减去反应所放出或吸收的热量。

而且，这种光化性(actinic)加热方法具有与连续运行模式相匹配的优点。该使用模式能够克服微波发射时开启和关闭反应器的操作中可

能产生热交换问题。

按照这一运行模式，将要活化的材料经由入口连续加入反应器内，它们在其中经受微波活化作用，活化的产物经由出口从所述反应器连续移走。

利用微波进行光化性加热时，每毫克当量的芳族底物推荐使用 1 至 50 瓦特微波放出的能量。还希望有这样的限制，也就是微波放出的能量对每克反应混合物为 2 至 100 瓦特。

本发明的催化剂可以与已知的相转移催化剂一同使用，特别当该催化剂是阳离子性催化剂时更是如此。

这种一同使用总是更恰当的，因为作用机理看起来不一样。

可用的最佳相转移催化剂通常是鎓类，也就是其电荷由准金属而带来的有机阳离子。可提及的鎓类是铵、磷和铈。不过，其它相转移催化剂也可以使用，只要相转移催化剂带正电荷。它们也可以是穴状配体阳离子，例如碱金属穴状配体冠醚。

这些相转移催化剂可以在碱金属阳离子存在或不存在下使用，优选在碱金属阳离子存在下使用，碱金属阳离子优选重因而选自高原子行，例如铯和铷。

若本发明用于实现氯/氟交换反应，则通常使用偶极非质子溶剂，至少部分地由碱金属氟化物和反应促进性阳离子构成的固相，所述阳离子是重碱金属或有机相转移剂，该相转移剂是阳离子性质的。

当其用作促进剂时，碱金属阳离子的含量有利地是所用亲核试剂的 1mol% 至 5mol%，优选是所用亲核试剂的 2mol% 至 3mol%。这些范围都是闭区间，即它们包括它们的端值。

试剂可以包括作为促进剂的鎓类相转移剂(其名称以鎓结尾的有机阳离子)。一般而言，鎓类是芳族底物的 1mol% 至 10mol% 并且优选 2mol% 至 5mol%，抗衡离子可以是任何性质但是通常是卤代的。

鎓类中，优选的试剂是 4 至 28 个碳原子并且优选 4 至 16 个碳原子的四烷基铵。四烷基铵通常是四甲基铵。

同样应当提及的是磷鎓，尤其苯基磷鎓，它们具有稳定且相对而

言略微吸湿的优点；然而，这些试剂比较昂贵。

Halex 型非质子溶剂有利地具有明显的偶极矩。因而，它的相对介电常数 ϵ 有利地至少等于大约 10；优选 ϵ 小于或等于 100 而大于或等于 25。

已经可以看出，当使用给体指数为 10 至 50 的偶极非质子溶剂时能够获得最佳结果，所述给体指数是以千卡表达的所述偶极非质子溶剂和五氯化锑之结合物的 ΔH (焓变)。

鎗类选自第 VB 族和第 VIB 族所形成的阳离子基团，这是在 de la Société Chimique de France 1966 年 1 月公报增刊上出版的元素周期表所定义的第 VB 族和第 VIB 族，分别带有四个或三个烷基的链。

一般而言，已知精细的粒径能够影响反应动力学。因而，对于所述悬浮的固体而言，理想的是具有这样的粒径，即它的 d_{90} （由允许 90% 质量的固体通过的筛网所定义）不大于 100 微米，有利地不大于 50 微米，优选不大于 200 微米。有利地，下限的特征在于所述悬浮之固体的 d_{10} 不小于 0.1 微米并且优选不小于 1 微米。

通常，相对于交换反应化学计量而言，该亲核试剂(优选碱金属氟化物)和该底物之比为 1 至 1.5，优选在 5/4 的范围内。

存在于反应介质中的固体的质量含量有利地不小于 1/5，有利地不小于 1/4 并且不小于优选 1/3。

有利地进行搅拌，使得至少 80%、优选至少 90% 的固体通过搅拌而维持悬浮状态。

按照本发明，有利地在大约 150 至大约 250℃ 的温度下进行反应。在本发明说明书中，术语“大约”用来表示紧随它的数值符合算术四舍五入法则这一事实，尤其是不存在小数点的情况，当距离数字右边最远的数位是零时，这些零只是位置零数而不是有效数，除非另有说明。

不过应当指出，当温度升高时，反应动力学增强但是选择性下降。

本发明的另一目的是提供一种能够用作亲核取代用试剂、尤其是芳族亲核取代用试剂的组合物。

借助于一种组合物而达到该目的，该组合物包括：

- 极性非质子溶剂；
- 亲核试剂；
- 式 (I) 的化合物。

应当注意，式 (I) 和 (II) 的化合物特别适于常规回收技术。

除了已经提供的那些之外，本发明的另一目的是提供一种新系列的新型化合物，它们可用作具有所宣称催化特性的亲核取代催化剂。

本发明另一目的是提供一种用于合成化合物的方法，这些化合物用于或可用作二级亲核取代尤其 $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ 亲核取代的催化剂。

利用式 (I) 的化合物已经达到了这些目的，式 (I) 中烷基取代基的数量不超过 2，对于每分子产生的正电荷，碳的总数不少于 14 且优选不少于 16。同样应当指出，特别有利的是具有围绕原子 Z 之一且围绕原子 Pn 之一不完全对称的分子。

因此表明，基团 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 中碳原子之和大于 12，优选不小于 14 并且有利地不小于 16。

关于烷基的表达条件，同样可以指出，基团 R_1 、 R_2 和 R_3 中（一方面）和/或 R_4 、 R_5 和 R_6 中（另一方面）不超过 2 个且优选不超过一个代表烷基基团。

最后，当对称性不理想时，相对于 Z 缺乏对称性可以表达为至少这些组分之一中由 R_1 、 R_2 和 R_3 构成的结合必须与 R_4 、 R_5 和 R_6 的结合不同。至于围绕 Pn 之一的非对称性，若其是理想的，这一对称性的缺乏可以用以下方式表达：至少基团 R_4 、 R_5 和 R_6 中之一必须与由 $(\text{R}_1)(\text{R}_2)(\text{R}_3)\text{Pn}=\text{N}$ -构成的基团不同。

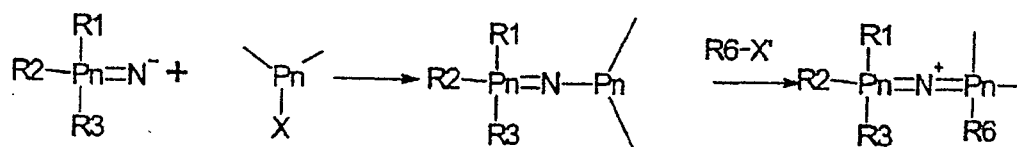
关于烷基衍生物数量的限制，这关系到这样的事实，即，本发明已经表明，理想的是取代基 R_1 至 R_6 具有通过中介效应产生的给体特性，以便于使正电荷更好地发生离域。然而，碳数大于 5 的烷基链对于催化剂与略呈极性的溶剂之间的相容性可能更有利，这种溶剂是并非可以与水以任意比例混溶的溶剂。

按照本发明，目标化合物可以通过式 $(\text{R}_1)(\text{R}_2)(\text{R}_3)\text{Pn}=\text{ZH}$ 的类亚氨

(iminoid)或其衍生物对适当底物也就是三价 Pn 化合物的作用来合成。

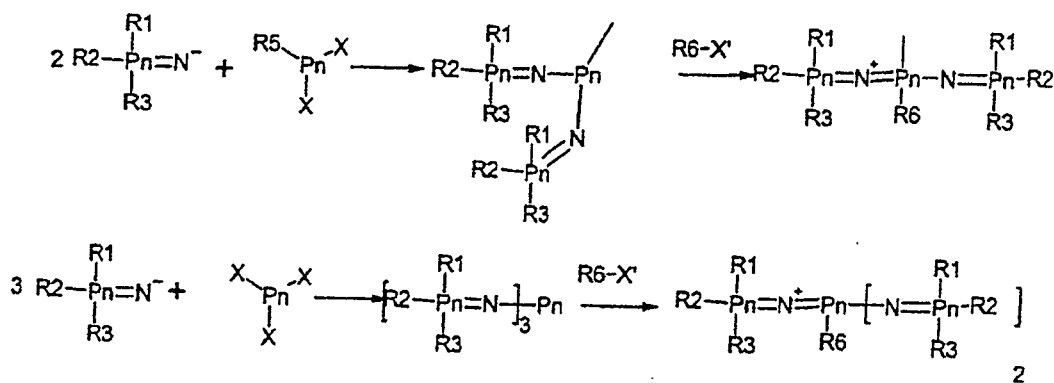
按照制备模式之一，氢化形式或盐（有利地是碱金属盐）形式的类亚氨(iminoid)与载有离去基团有利地是卤素（优选溴或氯）的三价 Pn 衍生物[卤素>Pn-X，其中 X 代表离去基团]反应，亚氮阴离子置换离去基团从而得到 Pn=Z-Pn<序列。通过利用选自 R₄-X'、R₅-X' 和 R₆-X' 的化合物使仍为三价的 Pn 季铵化而得到最终产物，其中 X' 是离去基团，有利地是卤素，优选从至少等于氯的行中选出的卤素；特别是溴和碘。

反应可以按照以下方式写出：



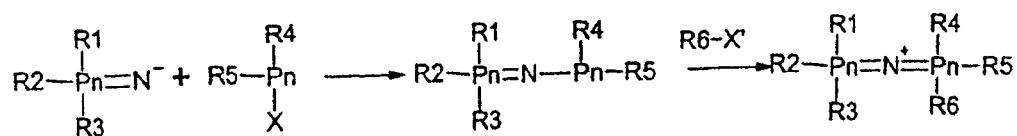
季铵化反应发生在最后，而引入基团 R₄ 和 R₅ 的反应则可以发生在中间。

例如，几个类亚氨(iminoid)基团可以进行接枝：



2

通常，按照这一路线，类亚氨(iminoid)与已经带有两个最终取代基的磷进行缩合，在该情形中这两个最终取代基是 R₄ 和 R₅。

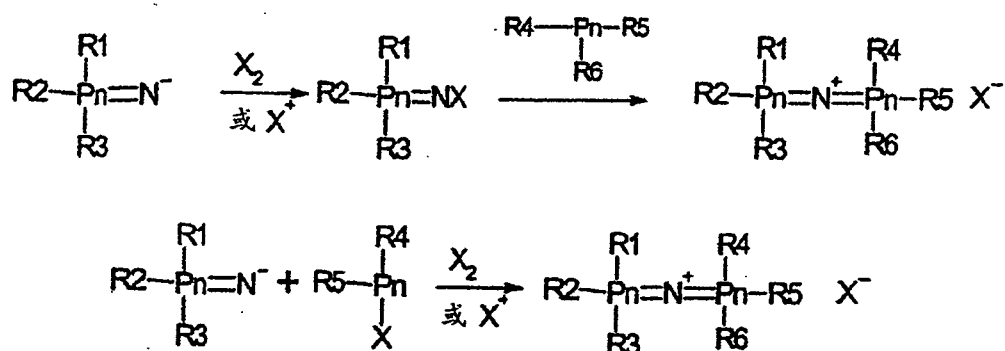


同样，此时 Pn 之一、优选两个 Pn 有利地(都)是 P。

Z 有利地是氮。

按照另一作用模式，类亚氨(iminoid)阴离子通过氧化作用转变为阳离子，有利地采用正卤素离子（如果是溴一般写成 Br^+ ）或分子卤素，通常是溴，并且使其与三取代的 Pn 也就是 $(\text{R}_4)(\text{R}_5)(\text{R}_6)\text{Pn}$ 进行接触；由此直接得到本发明的化合物。这一技术进一步展述如下：

插入第 30 页反应式



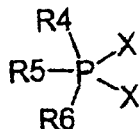
同样在该情形下，Pn 之一、优选两个 Pn 有利地(都)是 P。

Z 有利地是氮。

$(\text{R}_1)(\text{R}_2)(\text{R}_3)\text{Pn}=\text{ZH}$ 以及其碱金属盐(适当的时候在分子卤素存在下，常常是溴)的反应性和多价态，尤其是 $(\text{R}_1)(\text{R}_2)(\text{R}_3)\text{P}=\text{NLi}$ 的反应性和多价态，使得能够进行许多催化剂的合成，无论分子是否已知。其用途构成了一种有利地获得在本发明中用作催化剂的化合物的路线。以下实施例中的反应都是其典型例子。

按照本发明另一实施方案，可以通过使三取代的磷亚胺化合物与

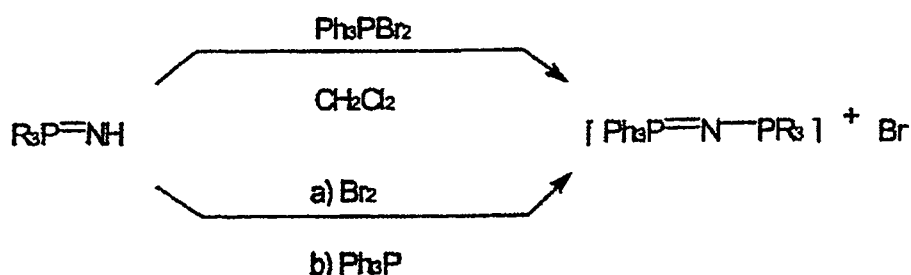
卤代磷鎓卤化物进行反应来实现合成，该磷鎓载有三个烃基取代基。
卤代磷鎓卤化物：



可以通过卤化物作用于磷而原位生成。反应如下，其中所采用的缩合实例是磷亚胺与三苯基磷在溴存在下的缩合反应。

该情形中，通过使磷亚胺与对应于所希望的盐的二溴正磷反应，可以合成出磷亚氨基磷溴化盐。在强碱例如氨基钠的存在下使相应的氨基磷盐去除质子化，从而制得磷亚胺。

反应如下：

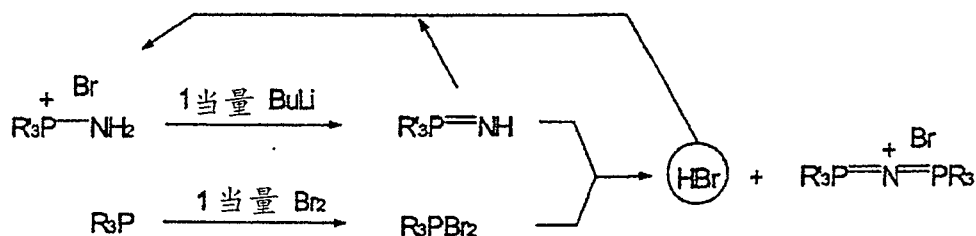


在该方程式中，基团 R' 可以对应于 R₁、R₂ 和 R₃，基团 R 则对应于 R₄、R₅ 和 R₆，或者反之亦然。

至于步骤，可以有两种选择，一种方式使磷亚胺与预先形成的二溴正磷反应，另一种方式使同样的磷亚胺与溴反应，然后与适当的磷进行反应。

不用说，应当在大气或干燥的惰性气体下实施该技术。初始磷亚胺常常通过一当量作为碱的正-丁基锂作用于氨基卤化磷(经常是氨基溴化磷)而得到。某些磷亚胺则通过购买得到。二溴正磷预先通过这样的方法制备，即化学计量学用量的二溴与适当的磷进行简单加成。正

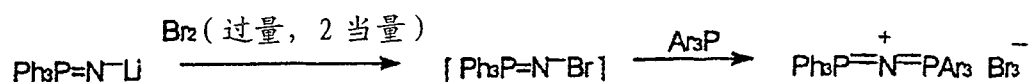
如以下典型方程式所示:



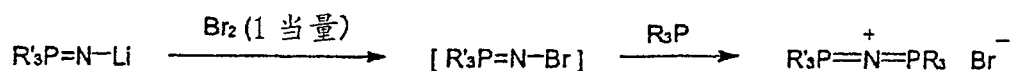
该方程式中, 基团 R' 可以对应于 R₁、R₂ 和 R₃, 基团 R 则对应于 R₄、R₅ 和 R₆, 或者反之亦然。

按照本发明以上已经提到的一种变换方式, 采用已知为磷𬭩氮杂二内𬭩盐(phosphonium azayldiide)的中间体来合成这些对称或不对称的化合物。该反应图示如下, 当然, 应当理解, 在该实例中, 苯基可以用 R₁、R₂、R₃ 替换并且 Ar₃ 可以用 R₄、R₅ 和 R₆ 替换。

方程式 3



所述方法[原稿遗漏]可以使用三溴衍生物。仅利用一当量溴(而不是 2), 直接合成出单溴代盐。



该方程式中, 基团 R' 可以例如对应于 R₁、R₂ 和 R₃, 基团 R 则可以对应于 R₄、R₅ 和 R₆, 或者反之亦然。

该简单方法使得能够在同样的反应介质(R₃PNLi 通过 2 当量 BuLi 作用于相应的氨基磷盐而原位生成)中以极温和的条件非常迅速地获

得所希望的磷亚氨基磷盐。

不用说,也可以使用除锂盐之外的其它盐,但是锂盐最易于采用丁基锂来制造。反应在普通溶剂中进行,一般是任选的环醚,例如THF,或者氯化衍生物,例如二氯甲烷,常用的温度是-30℃至室温,更经常是-20℃至室温。

附图说明

图1是本申请所使用的酸性标度的示意图

具体实施方案

给出下面的实施例作为对本发明的非限定性解释说明:

实施例1-4-氟硝基苯的制备:

与“已知催化剂”比较

步骤

将下列物质加入 60ml 试管中:

- 对氟硝基苯
- DMSO
- 催化剂
- KF。

用隔膜和螺旋塞封闭试管,然后在 150℃下搅拌加热 4 小时。冷却至室温后,加入大约 10g 水,接着加入 5g 二氯甲烷,静置分相并且分离有机相和水相之后,水相用 5g 二氯甲烷反萃取两次。将各种不同有机相结合并且用 GC 进行分析。

物料表

试验	PCNB 质量(g)	KF 质 量(g)	KF 当量 /pCNB	DMSO 质 量(g)	催化剂 特性	催化剂 质量(g)	催化剂当 量/pCNB
A	5.0087	2.03	1.10	5		0	0
B	5.0062	2.03	1.10	5	TMAC	0.1086	0.031
C	5.0048	2.03	1.10	5	Bu ₄ PBr	0.3237	0.030
D	5.0049	2.04	1.11	5	Tetrakis	0.381	0.030
E	5.0089	2.03	1.10	5	Ph ₄ PBr	0.4002	0.030
F	5.004	2.03	1.10	5	PPNCl	0.548	0.030

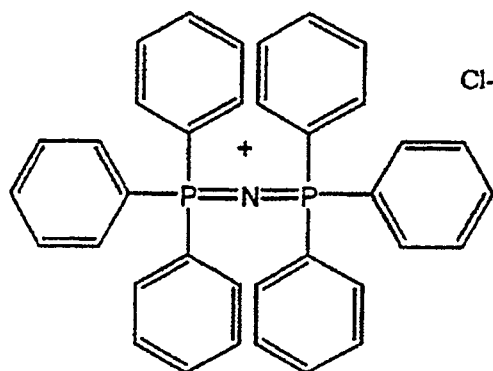
TMAC=四甲基氯化铵

Bu₄PBr=四丁基溴化磷

tetrakis=四(二乙基氨基)溴化磷

Ph₄PBr=四苯基溴化磷

PPNCl=下式的双(三苯基亚正磷基)氯化铵



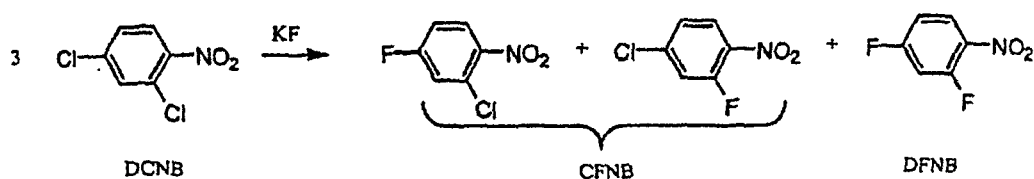
结果

试验	催化剂特性	pCNB 的转化率	PFNB 的产率
A		7	4
B	TMAC	46	46
C	Bu ₄ PBr	15	15
D	Tetrakis	17	17
E	Ph ₄ PBr	11	6
F(本发明)	PPNCl	62	62

应当注意到本发明的催化剂到目前为止在反应选择性和转化率两方面都是有利的催化剂。

实施例 2 - 2,4-二氟硝基苯的制备:

与“已知催化剂”比较



步骤

将下列物质加入 60ml 试管中：

- 2,4-二氯硝基苯
- 环丁砜
- 催化剂
- KF。

用隔膜和螺旋塞封闭试管，然后在 170℃ 下搅拌加热 4 小时。冷却至室温后，加入大约 10g 水，接着加入 5g 二氯甲烷，静置分相并且分离有机相和水相之后，水相用 5g 二氯甲烷反萃取两次。将各种不同的有机相结合并且用 GC 进行分析。

物料表

试验	DCNB 质量(g)	KF 质 量(g)	KF 当量 /DCNB	环丁砜 质量(g)	催化剂 特性	催化剂 质量(g)	催化剂当 量/DCNB
A	5.0062	3.33	2.2	6.3		0	0
B	5.0026	3.34	2.2	6.3	TMAC	0.0868	0.031
C	5.0084	3.33	2.2	6.3	Bu ₄ PBr	0.266	0.030
D	5.0149	3.34	2.2	6.3	Tetrakis	0.312	0.030
E	5.0066	3.34	2.2	6.3	Ph ₄ PBr	0.358	0.030
F	5.0092	3.34	2.2	6.3	PPNCl	0.449	0.030

TMAC=四甲基氯化铵

Bu₄PBr=四丁基溴化磷

tetrakis=四(二乙基氨基)溴化磷

Ph₄PBr=四苯基溴化磷

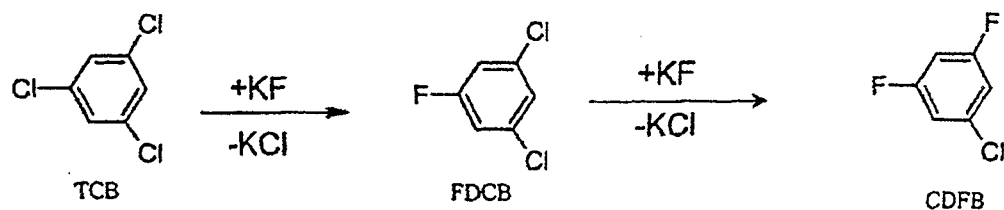
PPNCl=双(三苯基亚正磷基)氯化铵。

结果

试验	催化剂特性	DCNB 的转化率	CFNB 的产率	DFNB 的产率
A		25	20	2
B	TMAC	97	29	68
C	Bu ₄ PBr	95	27	67
D	Tetrakis	96	24	69
E	Ph ₄ PBr	92	31	60
F	PPNCl	98	16	77.5

本发明的催化剂[原稿遗漏]既获得最佳转化率，而且所得二氟代产物的最高产率的催化剂。

实施例 3 - 1-氟-3,5-二氯苯和 1,3-二氟-5-氯苯的制备：用来与“已知催化剂”比较的实例

步骤

将下列物质加入 60ml 试管中：

- 1,3,5-三氯苯
- 环丁砜
- 催化剂
- KF。

用隔膜和螺旋塞封闭试管，然后在 210℃ 下搅拌加热至表中所示的时间。冷却至室温后，加入大约 10g 水，接着加入 5g 二氯甲烷，静置分相并且分离有机相和水相之后，水相用 5g 二氯甲烷反萃取两次。将各种不同的有机相结合并且用 GC 进行分析。

物料表

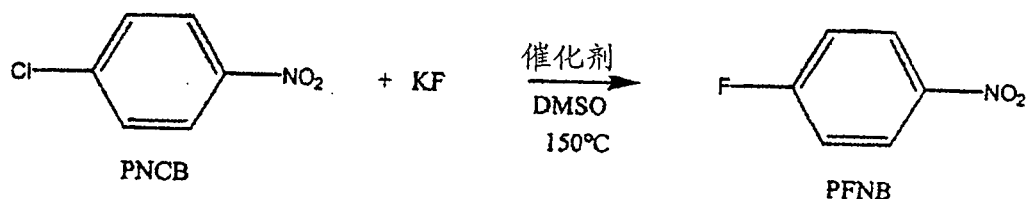
试验	T(h)	TCB 质 量(g)	KF 质 量(g)	KF 当 量/TCB	环丁砜 质量(g)	催化剂 特性	催化剂 质量(g)	催化剂当 量/TCB
A	3	1.508	0.96	2	2	Bu ₄ PBr	0.055	0.02
B	3	1.506	0.97	2	2	Bu ₄ PBr	0.143	0.05
C	2	1.503	0.97	2	2	Tetrakis	0.099	0.03
D	2	1.505	0.97	2	2	PPNCl	0.143	0.03

结果

试验	催化剂特性	TCB 转化率(%)	FDCB 的产率	CDFB 的产率
A	Bu ₄ PBr	3	2.5	0
B	Bu ₄ PBr	3	2.7	0
C	Tetrakis	3	2.9	0
D	PPNCl	23	21	0.7

本发明的催化剂一方面是获得最高转化率的催化剂，但另一方面它是唯一获得少量二氯化物的催化剂。

实施例 4-4-氟硝基苯的制备



步骤

将下列物质依次加入 30 毫升 Schott 管中：

- 4-氯硝基苯
- 催化剂
- KF
- DMSO.

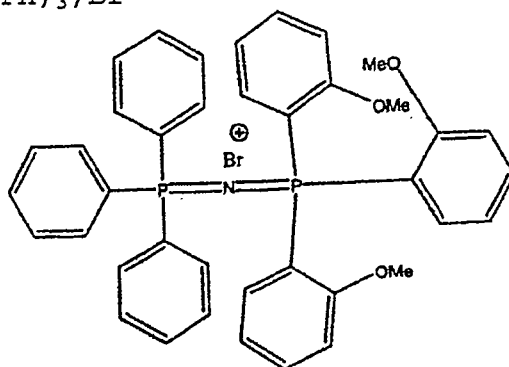
将该管用隔膜和螺旋塞封闭，然后在 150℃ 下搅拌加热 3 小时。

冷却至室温后, 加入大约 10g 水, 接着加入 5g 二氯甲烷, 然后再加入 5g 二氯甲烷, 静置分相并且分离有机相和水相之后, 水相用 5g 二氯甲烷反萃取两次。将各种不同的有机相结合并且用 HPLC 进行分析。

物料表

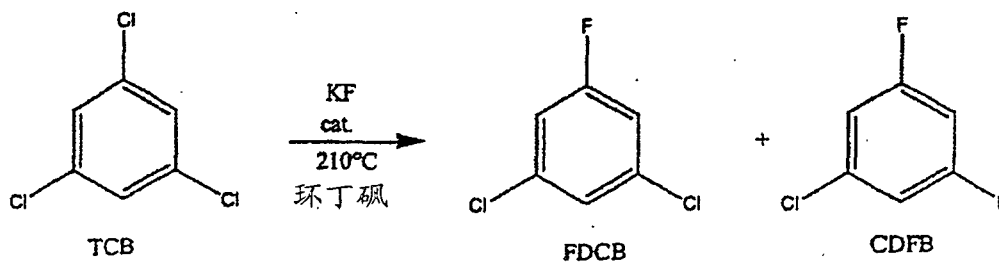
试验	PNCB 质量 g	Kf 对 PNCB 之当量	DMSO 对 PNCB 之当量	催化剂特性	以 g 表示的 催化剂量	催化剂对 PNCB 之当量
1	2.0092	1.11	3.00	无	0	0
2	2.0493	1.10	3.00	$[(CH_3)_2N]_3PNP$ $[N(CH_3)_2]_3$, BF_4^-	0.2261	0.041
3	2.1034	1.10	3.03	$[(CH_3)_2N]_3PNP$ Bu_3, Br^-	0.2495	0.041
4	2.0962	1.10	3.00	Ph_3PNPBu_3, Br^-	0.2982	0.040
5	2.0111	1.13	3.01	$[(CH_3)_2N]_3PNP$ $[N(CH_3)_2]_3, Br^-$	0.2186	0.041
6	1.5620	1.09	3.23	$Ph_3PNP[N(CH_3)_2]_3, Br^-$	0.1871	0.043
7	1.5136	1.11	3.22	$Ph_3PNP((O) -$ $MeOPh)_3, Br^-$	0.2731	0.040
8	1.5069	1.13	3.24	Bu_3PNPBu_3, Br^-	0.1992	0.042

$Ph_3PNP((O) - MeOPh)_3, Br^- =$



结果

试验	催化剂	PNFB 产率
1	无	5.87%
2	$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{PNP}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3, \text{BF}_4^-$	10.60%
3	$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{PNPBu}_3, \text{Br}^-$	15.77%
4	$\text{Ph}_3\text{PNPBu}_3, \text{Br}^-$	28.00%
5	$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{PNP}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3, \text{Br}^-$	20.04%
6	$\text{Ph}_3\text{PNP}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3, \text{Br}^-$	45.50%
7	$\text{Ph}_3\text{PNP}((o)\text{-MeOPh})_3, \text{Br}^-$	37.82%
8	$\text{Bu}_3\text{PNPBu}_3, \text{Br}^-$	41.83%

实施例 5 - 1,3,5-三氟苯的制备步骤

将下列物质依次加入 30 毫升 Schott 管中：

- 1,3,5-三氯苯
- 催化剂
- KF
- 环丁砜。

将该管用隔膜和螺旋塞封闭，然后在 210℃ 下搅拌加热 3 小时。冷却至室温后，加入大约 10g 水，接着加入 5g 二氯甲烷，然后再加入 5g 二氯甲烷，静置分相并且分离有机相和水相之后，水相用 5g 二氯甲烷反萃取两次。将各种不同的有机相结合并且用 GC 进行分析。

物料表

试验	TCB 的质量g	Kf对TCB之当量	环丁砜对TCB之当量	催化剂特性	以g表示的催化剂量	催化剂对TCB之当量
1	1.541	2.07	2.25	无	0	0
2	1.5030	2.08	2.02	$[(CH_3)_2N]_3PNPBu_3, Br^-$	0.1579	0.041
3	1.5076	2.01	2.03	Ph_3PNPBu_3, Br^-	0.1860	0.040
4	1.5095	1.99	2.02	$[(CH_3)_2N]_3PNP[N(CH_3)_2]_3, Br^-$	0.1408	0.040
5	1.4929	1.99	2.09	$Ph_3PNP[N(CH_3)_2]_3, Br^-$	0.1767	0.049
6	1.0082	2.08	2.29	Bu_3PNPBu_3, Br^-	0.1616	0.058

结果

试验	催化剂	RY DCFB	RY DFCB
1	无	<0.5%	<0.5%
2	$[(CH_3)_2N]_3PNPBu_3, Br^-$	25.39%	1.04%
3	Ph_3PNPBu_3, Br^-	15.70%	0.24%
4	$[(CH_3)_2N]_3PNP[N(CH_3)_2]_3, Br^-$	38.95%	2.73%
5	$Ph_3PNP[N(CH_3)_2]_3, Br^-$	25.24%	1.48%
6	Bu_3PNPBu_3, Br^-	11.55%	1.28%

催化剂的合成

$(R_1)(R_2)(R_3)Pn=ZH$ 及其碱金属盐(适当的时候在分子卤素存在下, 常常是溴)的反应性和多价态, 尤其是 $(R_1)(R_2)(R_3)P=NLi$ 的反应性和多价态, 使得能够合成大量的催化剂, 无论该分子是否已知。其用途构成了一种获得在本发明中用作催化剂的化合物路线。以下反应都是其例子。

实施例 6 - 催化剂的合成

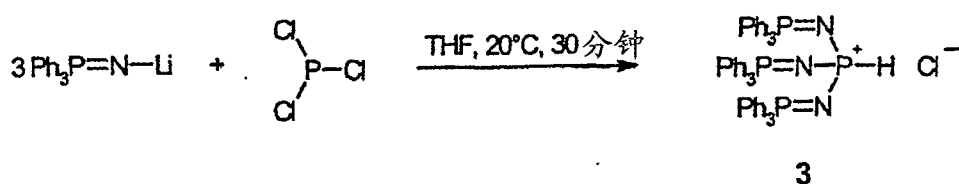
$Ph_3P=NLi$ 与 PCl_3 的反应导致定量合成出质子化的三膦亚胺 3。通

过经过相应的三膦亚胺 $(\text{Ph}_3\text{P}=\text{N})_3\text{P}$ 来合成该化合物；该化合物在磷原子上具有孤对电子，由于三个 $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}$ -基团的三倍给体效应使得其电子密度明显增大。然后该三膦亚胺变得呈碱性，其碱性足以使其于 20°C 下在几分钟内质子化，可能通过进攻 THF 的质子并且在该溶剂中沉淀为磷鎓盐 $[(\text{Ph}_3\text{P}=\text{N})\text{P}-\text{H}]^+\text{Cl}^-$ 的形式。

孤对电子的存在使得该化合物成为有利的中间体以用于随后的季铵化作用并且形成本发明的化合物。

步骤

20°C 下用注射器将三氯膦 (1.4mmol, 1 当量) 单独加入 $\text{Ph}_3\text{P}=\text{NLi}$ (4.2mmol, 3 当量) 溶于 50 毫升 THF 的溶液中。混合物在该温度下搅拌 30 分钟；介质中形成了白色沉淀物 $\text{N},\text{N}',\text{N}''$ -(膦基)三-三苯基膦亚胺。滤出该沉淀物，用 THF 冲洗，所得纯净产物的产率为 95%。

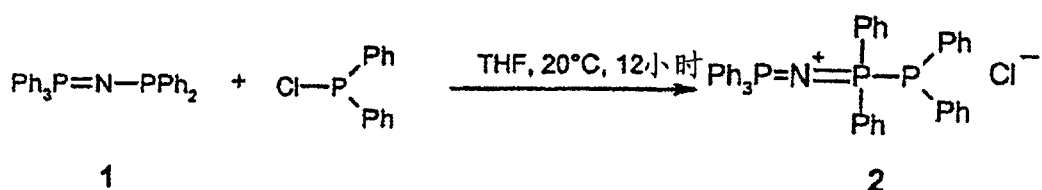


20°C 下正丁基锂作用于所分离出的盐 3 在二甲基亚砷中的溶液，之后用 ^{31}P NMR 观测 $(\text{Ph}_3\text{P}=\text{N})_3\text{P}$ 。对湿气和氧极其敏感的二膦亚胺不能分离出来。去除质子化接着加入元素硫之后，回收得到起始磷鎓盐 (12%) 以及氧化的二膦亚胺 $(\text{Ph}_3\text{P}=\text{N})_3\text{P}=\text{O}$ (52%) 和硫化的二膦亚胺 $(\text{Ph}_3\text{P}=\text{N})_3\text{P}=\text{S}$ (24%) 的混合物。

$[(\text{Ph}_3\text{P}=\text{N})_3\text{P}-\text{H}]^+/(\text{Ph}_3\text{P}=\text{N})_3\text{P}$ 偶合的 pK_a 介于 $\text{Ph}_3\text{P}=\text{P}=\text{NH}/\text{Ph}_3\text{P}=\text{NLi}$ 的 pK_a 和正丁烷/正丁基锂偶合(couple)的 pK_a 之间，也就是 28 至 43。

实施例 7

一当量氯二苯基膦加成到 N-二苯基膦基三苯基膦亚胺 1 上，得到包含 $\text{P}=\text{N}-\text{P}-\text{P}$ 序列 2 的膦亚胺。



20℃下将 Ph_2PCl (4mmol)滴加到 N -二苯基磷基三苯基磷亚胺(4mmol)溶于 THF 的溶液中。该溶液在该温度下搅拌 12 小时。随着时间的过去而沉淀出化合物 2。然后过滤溶液,所收集的白色固体用乙腈进行重结晶,所得产物的产量为 73%。其结构通过熔点、质谱法、 ^{31}P NMR 和 IR 而得以证实。

在 1969 年 Madersteig(Madersteig, H.G.; Meinel, L.; Nöth, H. Z. Anorg. Allg. Chem. 1969, 368, 254-261 或 Z. Anorg. Allg. Chem. 1970, 375, 272-280) 曾经描述了用 $\text{Ph}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ 和二当量的 Ph_2PCl 开始制备该化合物。

实施例 8 - $[\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}=\text{P}(\text{Bu})_3]^+\text{Br}^-$ 的合成

将 28mmol 正丁基锂(商购的己烷溶液: Aldrich)在大约 15 分钟内滴加到 14mmol 氨基三苯基溴化磷在 125ml 无水 THF 中形成的溶液中,冷却至 -15°C 。在该温度下不断搅拌混合物至 1 小时(由此生成的二内鎓盐(diylide)可以通过磷 NMR 来分析,注意务必在氮气下进行提取)。在这些条件下,加入利用酸性洗液(36% H_2SO_4)预先干燥过的 14mmol(1 当量)溴。然后反应混合物在 0 至 5°C 的温度下搅拌 2 小时。最后向该溶液中加入 14mmol 三丁基磷。所得混合物持续搅拌大约 12 小时(过夜)。

过滤所得溶液,滤出液在减压下浓缩至干燥态。 ^{31}P NMR 分析显示存在大部分所期望的产物。由此回收的残渣加入二氯甲烷中并且用蒸馏水溶液洗涤。有机相在 MgSO_4 上干燥,之后浓缩至干燥态。将产物重新溶解在最少量的二氯甲烷中,加入大量的乙醚来提纯。回收的产物采用碘化钠 NaI 溶液进行离子交换,以便于促进其提纯^{a)}。经过该处理之后,残余物加入 20ml 乙醚中并且在冷却条件(4°C)下放置 3

小时。碘化产物沉淀出来，通过简单过滤而得以回收纯净产物。

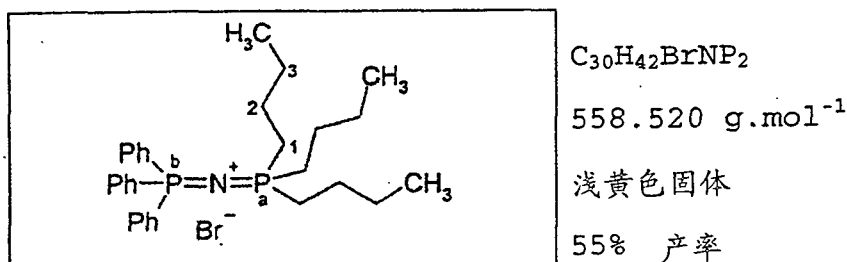
它的溴化产物采用 AgNO_3 溶液然后采用 NaBr 溶液^{b)}通过简单离子交换而获得。所得油状物在开放的空气中放置几天，以便得到晶体。

a)通过 Br 或 Br_3 与 I 交换而进行提纯的一般步骤

回收的不纯溴代残余物加入二氯甲烷中，用 3 种浓度的 NaI 水溶液 (2.5eq; 1.5eq; 0.5eq) 依次洗涤。然后在 MgSO_4 上干燥有机相并且根据各种不同的处理方式而浓缩至干燥态。

b)由 I 转变为 Br 的一般步骤

所得纯净的碘化物重新溶解于二氯甲烷并且用硝酸银水溶液(2eq)洗涤。然后用蒸馏水溶液洗涤有机相以除去悬浮的碘化银残渣。其后有机相经过 3 次用 NaBr 水溶液(2.5eq; 1.5eq; 0.5eq)进行的洗涤。最后有机溶液在 MgSO_4 上干燥，然后在减压下浓缩至干燥态，由此分离出纯净的溴代化合物。



³¹P NMR (ppm) (CDCl_3): 41.14 (s, ^(a)P); 17.28 (s, ^(b)P)

¹H NMR (ppm) (CDCl_3): 7.7-7.58 (m, 15H, 芳族); 1.98 (m, 6H, ¹CH₂); 1.31 (m, 12H, ²CH₂-³CH₂-); 0.79 (t, 9H, CH₃)

¹³C NMR (ppm) (CDCl_3): 133.18 (d, $J_{\text{PC}}^4 = 2.83$ Hz, C₆H₅ p-C); 131.31 (d, $J_{\text{PC}}^3 = 11.16$ Hz, C₆H₅ m-C); 128.14 (d, $J_{\text{PC}}^2 = 13.01$ Hz, C₆H₅ o-C); 128.14 (d, $J_{\text{PC}}^2 = 13.01$ Hz, C₆H₅ o-C); 127.69 (dd, $J_{\text{PC}}^1 = 107.3$ Hz, $J_{\text{PAC}}^3 = 1.54$ Hz, C₆H₅ ipso-C);

26.30 (d, $J_{PC}^1 = 63.47$ Hz, CH_2); 23.09 (d, $J_{PC}^2 = 15.88$ Hz, CH_2); 23.11 (d, $J_{PC}^3 = 4.57$ Hz, CH_2); 12.99 (s, CH_3)

质谱: **FAB⁺**

M-Br⁻; 478 [NBA 基体]

微量分析

EXP.: C: 65.05%; H: 7.70%; P: 10.50%

THEO.: C: 64.45%; H: 7.51%; P: 11.10%; BR:

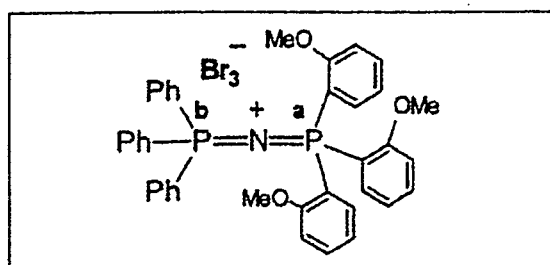
14.31%

实施例 9 - $[Ph_3P=N=P(o-C_6H_4OMe)_3]^+Br^-$ 的合成

a) $[Ph_3P=N=P(o-C_6H_4OMe)_3]^+Br_3^-$ 的合成

将 28mmol 正丁基锂(商购的己烷溶液: Aldrich)在大约 15 分钟内滴加到 14mmol 氨基三苯基溴化磷在 125ml 无水 THF 中形成的溶液中, 冷却至 $-15^\circ C$ 。混合物在不断搅拌下于该温度下放置 1 小时(由此生成的二内鎓盐(diylide)可以通过磷 NMR 来分析, 注意务必在氮气下进行提取)。在这些条件下, 加入利用酸性洗液(36% H_2SO_4)预先干燥过的 35mmol(2.5 当量)溴溶液。然后反应混合物在 0 至 $5^\circ C$ 的温度下搅拌 2 小时。最后向该溶液中加入 14mmol 三-o-大茴香基磷。所得混合物在持续搅拌下放置大约 12 小时(过夜)。

过滤所得溶液, 滤出液通过简单洗涤来提纯, 首先用 30ml 乙醇的溶液来洗涤, 然后用 50ml 乙醚的溶液来洗涤。得到所希望的三溴代盐产物。



$C_{39}H_{36}Br_3NO_3P_2$

868.569 g.mol⁻¹

白色固体

65% 产率

³¹P NMR

(ppm) (CH_2Cl_2): 19.62 (d, ^(a)P, $J_{PP}^2 =$

16.04 Hz); 15.06 (s, ^(b)P), $J_{P-P}^2 = 16.04$ Hz)

^1H NMR	(ppm) (CDCl_3): 7.66-6.74 (m, 27H, 芳族); 3.16 (m, 9H, OCH_3)
^{13}C NMR	(ppm) (CDCl_3): 160.90 (d, $J^2_{\text{PC}} = 2.98$ Hz, C_6H_4 o-C-OMe); 135.39 (d, Ar); 134.12 (d, Anisyl); 133.19 (d, Anisyl); 132.03 (d, Ar); 128.93 (d); 128.03 (dd, $J^1_{\text{PC}} = 111.27$ Hz, $J^3_{\text{PC}} = 2.05$ Hz, ipso-C-Ar); 121.13 (d, $J^3_{\text{PC}} = 13.77$ Hz, Anisyl); 115.12 (dd, $J^1_{\text{PC}} = 116.50$ Hz, $J^3_{\text{PC}} = 2.05$ Hz, ipso-C-Anisyl); 111.97 (d, $J^3_{\text{PC}} = 7.07$ Hz, Anisyl); 55.25 (s, OMe).
质谱 : FAB^+	$\text{M}-\text{Br}^-$; 628 [NBA 基体]
微量分析	EXP.: C: 53.19%; H: 4.13%; N: 1.72% THEO.: C: 53.88%; H: 4.14%; N: 1.61%

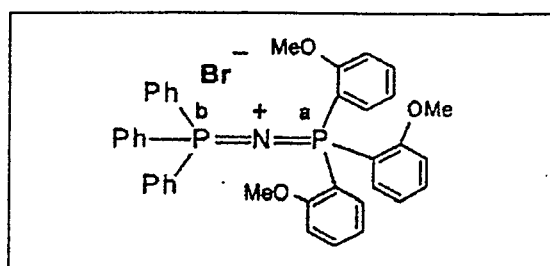
b) Br_3 还原为 Br

将所得三溴代盐加入二氯甲烷的溶液中, 并且用亚硫酸钠的水溶液(2 eq)洗涤。可观察到有机相迅速褪色, 这是三卤代物还原的特性标志。有机相在 MgSO_4 上干燥, 然后在减压下浓缩干燥。磷谱、质谱和碳谱都很好, 但是微量分析显示既不符合单溴代产物也不符合三溴代产物。

c) $[\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}=\text{P}(\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe})_3]^+\text{Br}^-$ 的合成

将 28mmol 正丁基锂(商购的己烷溶液: Aldrich)在大约 15 分钟内滴加到 14mmol 氨基三苯基溴化磷在 125ml 无水 THF 中形成的溶液中, 冷却至 -15°C 。混合物在不断搅拌下于该温度下放置 1 小时(由此生成的二内鎓盐(diyliide)可以通过磷 NMR 来分析, 注意务必在氮气下进行提取)。在这些条件下, 加入利用酸性洗液(36% H_2SO_4)预先干燥过的 14mmol(1 当量)溴。然后反应混合物在 0 至 5°C 的温度下搅拌 2 小时。最后向该溶液中加入 14mmol 三-o-大茴香基磷。所得混合物在持续搅拌下放置大约 12 小时(过夜)。

过滤所得溶液, 滤出液在减压下浓缩干燥。 ^{31}P NMR 分析显示存在大部分所期望的产物。由此回收的残渣加入二氯甲烷中并且用蒸馏水溶液洗涤。有机相在 MgSO_4 上干燥, 之后浓缩至干燥态。将产物重新溶解在最少量的二氯甲烷中, 加入大量的乙醚来提纯, 产物从乙醚中沉淀出来。


 $\text{C}_{39}\text{H}_{36}\text{BrNO}_3\text{P}_2$
 $708.569 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

白色固体

55% 产率

 ^{31}P NMR

(ppm) (CH_2Cl_2): 20.17 (d, $^{(a)}\text{P}$, $J_{\text{PP}}^2 = 16.15 \text{ Hz}$); 15.54 (s, $^{(b)}\text{P}$), $J_{\text{P-P}}^2 = 16.15 \text{ Hz}$)

 ^1H NMR

(ppm) (CDCl_3): 7.67–6.75 (m, 27H, 芳族); 3.19 (m, 9H, OCH_3)

(ppm) (CDCl_3): 54.9 ppm (s, OCH_3 Ani);

111.6 ppm (d, $^3J_{\text{P-C}} = 6.7 \text{ Hz}$, CH Ani);

114.8 ppm (d, $^1J_{\text{P-C}} = 112.1 \text{ Hz}$, C_{IV} Ani);

120.8 ppm (d, $^3J_{\text{PC}} = 13.8 \text{ Hz}$, CH Ani);

127.1 ppm (d, $^1J_{\text{PC}} = 115.9 \text{ Hz}$, C_{IV} Ph);

128.9 ppm (d, $^3J_{\text{PC}} = 13.4$

 ^{13}C NMR

Hz, CH Ph); 131.8 ppm (d, $^2J_{\text{PC}} = 11.5 \text{ Hz}$, CH

Ph); 133.2 ppm (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.06 \text{ Hz}$, CH Ph);

133.9 ppm (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.05 \text{ Hz}$, CH Ani);

135.4 ppm (清晰的 s, $^4J_{\text{PC}} \approx 0 \text{ Hz}$; CH Ani);

161.2 ppm (s, C-OMe Ani)

质谱: **FAB⁺**

M-Br⁻; 628 [NBA 基体]

微量分析

EXP.: 等待

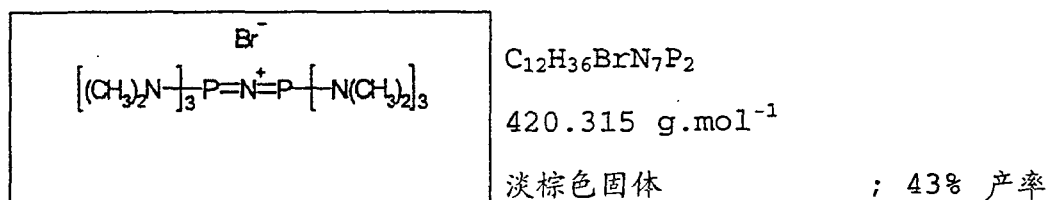
THEO.: C: 66.11%; H: 5.12%; BR: 11.28%

实施例 10 - [(Me₂N)₃-P=N=P-(NMe₂)₃]⁺Br⁻ 的合成

备注: 在本例中, 我们使用亚氨基三(二甲基氨基)正磷 [(CH₃)₂N]₃P=NH 作为起始底物。所以, 只加入一当量正丁基锂以生成相应的氮杂二内鎓盐(azayldiide)。

将 14mmol 正丁基锂(商购的己烷溶液: Aldrich)在大约 15 分钟内滴加到 14mmol 亚氨基三(二甲基氨基)正磷 [(CH₃)₂N]₃P=NH 在 125ml 无水 THF 中形成的溶液中, 冷却至 -15℃。该混合物在不断搅拌下于该温度下放置 1 小时 (由此生成的二内鎓盐(diylide)可以通过磷 NMR 来分析, 注意务必在氮气下进行提取)。在这些条件下, 加入利用酸性洗液(36% H₂SO₄)预先干燥过的 14mmol(1 当量)溴。然后反应混合物在 0 至 5℃ 的温度下搅拌 2 小时。最后向该溶液中加入 14mmol 三(二甲基氨基)磷。所得混合物在持续搅拌下放置大约 12 小时(过夜)。

过滤反应混合物, 回收包含所期望产物的沉淀物。将该产物加入最少量的二氯甲烷中。向其中加入几滴乙醇直到轻微混浊彻底消失。加入大量的乙醚, 从而除去大部分杂质。然后将乙醚相浓缩干燥, 纳入乙醚中并且在低温下静置过夜。通过简单过滤回收纯净的单溴代产物, 固体在干燥器的 P₂O₅ 上干燥过夜。



³¹P NMR (ppm) (CDCl₃): 19.62 (s, 2P 当量)

¹H NMR (ppm) (CDCl₃): 7.36-6.74 (t, 36H)

当量)

 ^{13}C NMR (ppm) (CDCl_3): 36.50 (t, $J_{\text{PC}}^2 = 4.78$ Hz) 2nd

二级系统

质谱: FAB^+ M- Br^- ; 340 [NBA 基体]

微量分析 EXP.: C: 34.29%; H: 8.64%; N: 23.00%; BR: 19.16%

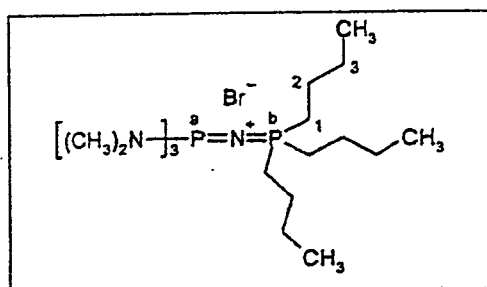
THEO.: C: 34.26%; H: 8.51%; N: 23.31%; BR: 19.03%

实施例 11 - $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{-P=N=PBu}_3]^+\text{Br}^-$ 的合成

将 14mmol 预先在 -5°C 下用 10ml 二氯甲烷稀释的二溴溶液滴加到 14mmol 三丁基磷溶于 70ml 无水二氯甲烷形成的溶液中。该混合物在 0 至 -5°C 的温度下搅拌 1 小时 (原位生成 Bu_3PBr_2)。

加入 1.5 当量三乙胺之后, 将溶于 14ml THF 的 14mmol 亚氨基三(二甲基氨基)正磷 $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{P=NH}$ 加入二溴三丁基正磷 Bu_3PBr_2 溶液中。所得混合物在室温下搅拌整夜。

所得溶液在减压下蒸发至干燥态。回收的残留物加入乙醚中, 然后过滤。将糊状的半固体产物纳入二氯甲烷中并且用蒸馏水溶液洗涤。有机相在 MgSO_4 上干燥, 过滤然后浓缩至干燥态。之后使产物悬浮于乙醚中, 在低温下静置过夜。乙醚相中包含的糊状固体在 -70°C 的冰冷乙醇浴中进行研磨, 并且过滤溶液。最后在干燥器的 P_2O_5 上干燥纯净的产物。

 $\text{C}_{18}\text{H}_{45}\text{BrN}_4\text{P}_2$ 459.432 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

浅褐色固体

48.8% 产率

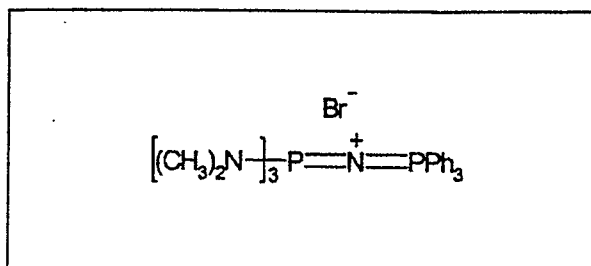
³¹ P NMR	(ppm) (CDCl ₃): 29.62 (d, J ² _{PP} = 30.65 Hz); 23.18 (d, J ² _{PP} = 30.65 Hz)
¹ H NMR	(ppm) (CDCl ₃): 2.6 (dd, 18H); 2 to 1.8 (m, ¹ CH ₂ , 6H); 1.55 to 1.3 (m, ² CH ₂ - ³ CH ₂ , 12H); 0.87 (t, CH ₃ , 9H) (ppm) (CDCl ₃): 36.76 (d, J ² _{PC} = 4.47 Hz, MeN); 26.85 (dd,
¹³ C NMR	J ¹ _{PC} = 66.24 Hz, J ³ _{PC} = 1.49 Hz, CH ₂): 23.36 (d, J ² _{PC} = 11.54 Hz, CH ₂); 23.18 (s, CH ₂ CH ₃); 13.20 (s, CH ₃)
质谱: FAB ⁺	M-Br ⁻ ; 380 [NBA 基体]
微量分析	EXP.: C: 45.66%; H: 9.73%; N: 11.70%; P: 12.90% THEO.: C: 47.01%; H: 9.79%; N: 12.18%; P: 13.40%;

实施例 12 - [(Me₂N)₃-P=N=PPh₃]⁺Br⁻ 的合成

将 14mmol 预先在 -5℃ 下用 10ml 二氯甲烷稀释的二溴溶液滴加到 14mmol 三苯基磷溶于 70ml 无水二氯甲烷形成的溶液中。该混合物在 0 至 -5℃ 的温度下搅拌 1 小时 (原位生成 Ph₃PBr₂)。

加入 1.5 当量三乙胺之后, 将溶于 14ml THF 的 14mmol 亚氨基三(二甲基氨基)正磷 [(CH₃)₂N]₃P=NH 加入二溴三苯基正磷 Ph₃PBr₂ 溶液中。

在室温下搅拌整夜之后, 反应混合物在减压下浓缩至干燥态。固体残留物加入乙醚中, 然后过滤。将回收的沉淀物溶解于 150ml 二氯甲烷并且用 20ml 蒸馏水洗涤两次。有机相在 MgSO₄ 上干燥, 然后蒸发至干燥态。所得白色固体悬浮于 50ml 乙醚中, 并且搅拌 30 分钟。通过简单过滤获得纯净产物并且在干燥器的 P₂O₅ 上干燥整夜。

C₂₄H₃₃BrN₄P₂519.4 g.mol⁻¹

白色固体

67% 产率

³¹P NMR(ppm) (CH₂Cl₂): 26.48 (d, J²_{P-P} = 37.3 Hz);13.45 (d, J²_{P-P} = 37.3 Hz)¹H NMR(ppm) (CDCl₃): 2.52 (d, CH₃, 18H, J³_{P-H}=

10.35 Hz); 7.57 to 7.44 (m, 芳族, 15H)

ppm (CDCl₃): 152.72 (d, J⁴_{PC}= 3.01 Hz);150.92 (d, J³_{PC} =¹³C NMR11.06 Hz) 148.68 (d, J²_{PC}= 13.20 Hz); 147.21(dd, J¹_{PC}= 108.64 Hz, J³_{PC}= 2.54 Hz); 56.25(d, J²_{PC} = 4.52 Hz, MeN)质谱: FAB⁺M-Br⁻; 439 [NBA 基体]

微量分析

EXP.: C: 45.66%; H: 9.73%; N: 11.70%; P:

12.90%

THEO.: C: 47.01%; H: 9.79%; N: 12.18%; P:

13.40%;

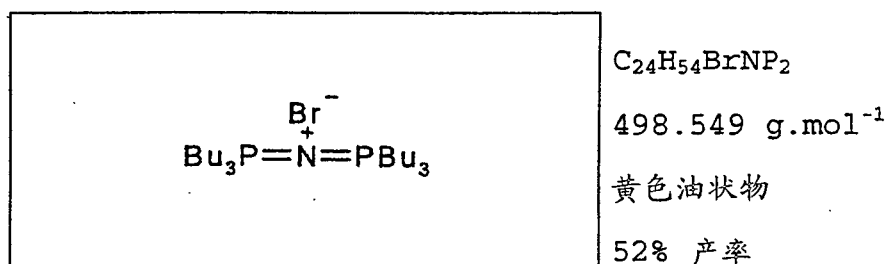
实施例 13 - Bu₃-P=N=PBu₃⁺Br⁻ 的合成

虽然该实施例的产物并非优选的产品, 但是该实施例表明了合成技术的优点。

因而, 将 14mmol 预先在 -5℃ 下用 10ml 二氯甲烷稀释的二溴溶液滴加到 14mmol 三丁基磷溶于 70ml 无水二氯甲烷形成的溶液中。该混合物在 0 至 -5℃ 的温度下搅拌 1 小时 (原位生成 Bu₃PBr₂)。

加入 1.5 当量三乙胺之后, 将溶于 14ml THF 的 14mmol Bu₃P=NH (由 1 当量 BuLi 作用于 [Bu₃PNH₂]⁺Br⁻ 而制得) 加入二溴三丁基正磷 Bu₃PBr₂ 溶液中。

反应过夜之后，反应混合物浓缩至干燥态，并且将回收的残留物加入 40ml THF 中。过滤溶液，并且使包含所希望的盐的有机相蒸发至干燥态。该盐并不完全纯净，因为残留物包含大约 25% 的起始氨基磷盐，我们并不打算设法通过重结晶（以磷 NMR 为基础）而把这些起始氨基磷盐分离出来。然后将沉淀物在 160℃ 下加热 5 小时，直到残留的起始盐已经消失。残留物用 CCl₄ 进行重结晶，由此得到产率为 52% 的所期望的产物。



³¹P{¹H} NMR (CH₂Cl₂): 36.3 ppm (Bu₃PNPBu₃, Br) (57.2 ppm (Bu₃PNH₂, Br))

¹H NMR (CDCl₃): 0.93 ppm (t, 18H, CH₃): 1.45 ppm (m, 24H, CH₂-CH₂); 2.03 ppm (m, 12H, -CH₂-P) (CDCl₃): 13.66 ppm (s, CH₃): 23.88 ppm (d, ²J_{P-C} = 15.6

¹³C NMR Hz, CH₂); 24.02 ppm (d, ³J_{P-C} = 4.5 Hz, CH₂); 27.15 ppm (d/d, ¹J_{P-C} = 65.5 Hz, ³J_{P-C} ≈ 0.4 Hz, CH₂)

质谱: FAB⁺ M-Br⁻; 418 [NBA 基体]

微量分析 等待

图1

