



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113087667 B

(45) 授权公告日 2022.06.24

(21) 申请号 202110314112.4

CN 104177298 A, 2014.12.03

(22) 申请日 2021.03.24

CN 101273018 A, 2008.09.24

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113087667 A

CN 103214420 A, 2013.07.24

JP 特开2011-231022 A, 2011.11.17

(43) 申请公布日 2021.07.09

YanJun Xie et al..Efficient 4,5-dihydro-1H-imidazol-5-one formation from amidines and ketones under transition-metal free conditions.《Green Chem.》.2014, 第17卷第209-213页.

(73) 专利权人 五邑大学
地址 529000 广东省江门市蓬江区东成村22号

Kevin W. Gillman et al..Synthesis and evaluation of 5,5-diphenylimidazolones as potent human neuropeptide Y5 receptor antagonists.《Bioorganic & Medicinal Chemistry》.2006, 第14卷第5517-5526页.

(72) 发明人 谢锋 张向宇 林世卓 罗楚君
陈灵容 陈晓勇

Feng Xie et al..OMS-2 nanorod-supported cobalt catalyst for aerobic dehydrocyclization of vicinal diols and amidines: Access to functionalized imidazolones.《Journal of Catalysis》.2021, 第398卷第192-197页.

(74) 专利代理机构 广州嘉权专利商标事务有限公司 44205
专利代理师 肖云

审查员 刘欢

(51) Int. Cl.

C07D 235/02 (2006.01)

C07D 401/04 (2006.01)

C07D 233/70 (2006.01)

权利要求书1页 说明书8页 附图9页

(56) 对比文件

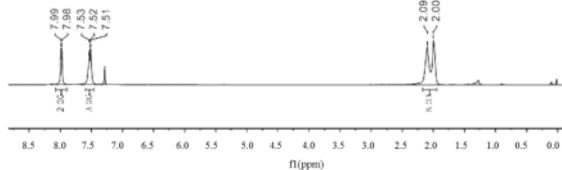
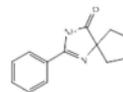
CN 108976170 A, 2018.12.11

(54) 发明名称

一种咪唑啉酮衍生物的合成方法

(57) 摘要

本发明公开了一种咪唑啉酮衍生物的合成方法。其以脒类化合物和多元醇类化合物为原料,通过钴催化剂催化多元醇的高值转化成一系列咪唑啉酮衍生物,开发出了一条新颖的、绿色的、符合可持续化学原则的合成路径,实现了可再生资源的高值转化,从而满足了对咪唑啉酮衍生物的合成需求。该合成方法具备了底物适用性广、良好的官能团兼容性、使用可重复利用的廉价金属催化剂和空气作为氧化剂的优点,有潜力去大规模一步制备咪唑啉酮衍生物,也为生物质资源转换成高价值的功能分子提供重要途径。

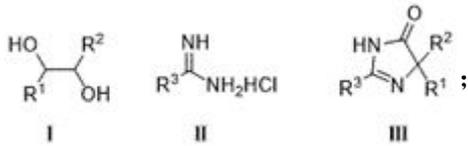


1. 一种咪唑啉酮衍生物的合成方法,其特征在于:包括以下步骤:在溶剂中,将多元醇类化合物和脒类化合物在钴催化剂和碱性物质中反应,即得所述咪唑啉酮衍生物;

所述多元醇类化合物的结构如下式化合物I所示;

所述脒类化合物的结构如下式化合物II所示;

所述咪唑啉酮衍生物的结构如下式化合物III所示;



其中, R^1 和 R^2 均独立地选自 $C_1\sim C_{12}$ 的烷基、 $C_6\sim C_{12}$ 的芳基和氢中的一种;

R^1 和 R^2 相同或不同;

R^1 和 R^2 能够成环;

R^3 选自 $C_1\sim C_{12}$ 的烷基、烷氧基、吡啶基、苯基、三氟甲基、氨基、卤素和氢中的一种;

所述钴催化剂为三氧化二铝负载的纳米钴、二氧化钛负载的纳米钴、氧化锌负载的纳米钴、活性炭负载的纳米钴和氧化锰负载的纳米钴的至少一种;

所述碱性物质为碳酸铯、氢氧化钾、甲醇钠、三乙胺、叔丁醇钾、碳酸钾和氢氧化钠中的至少一种;

所述溶剂为吡啶、N,N-二甲基甲酰胺、1,2-戊二醇、甲醇和叔戊醇中的至少一种。

2. 根据权利要求1所述的一种咪唑啉酮衍生物的合成方法,其特征在于:所述 R^1 选自甲基、乙基、丙基、正丁基、正壬基和苯基中的一种。

3. 根据权利要求1所述的一种咪唑啉酮衍生物的合成方法,其特征在于:所述 R^2 选自甲基、乙基、丙基、正丁基、正壬基和苯基中的一种。

4. 根据权利要求1所述的一种咪唑啉酮衍生物的合成方法,其特征在于:所述多元醇类化合物和脒类化合物的摩尔比为1~10:1。

5. 根据权利要求1所述的一种咪唑啉酮衍生物的合成方法,其特征在于:所述反应的温度为 $25^{\circ}\text{C}\sim 130^{\circ}\text{C}$ 。

6. 根据权利要求1所述的一种咪唑啉酮衍生物的合成方法,其特征在于:所述反应的时间为1h~24h。

7. 根据权利要求1所述的一种咪唑啉酮衍生物的合成方法,其特征在于:所述钴催化剂与所述多元醇化合物的摩尔比为0.02~0.08:1。

一种咪唑啉酮衍生物的合成方法

技术领域

[0001] 本发明属于有机合成技术领域,具体涉及一种咪唑啉酮衍生物的合成方法。

背景技术

[0002] 咪唑啉酮类化合物是一类具有良好生物活性和药理活性的含氮杂环化合物,广泛存在于天然活性产物中,在人类健康和工农业生产中发挥着重要作用。现已发现了许多咪唑啉酮类杀菌剂、除草剂及天然药物等。

[0003] 由于具有令人鼓舞的特性,咪唑啉酮衍生物的构建一直是科学界的一个有吸引力的课题。相关技术中关于咪唑啉酮功能分子的常规方法涉及到以下几种反应:(1)二酰胺类化合物的环化反应;(2)氨基酯和氰胺的环化缩合反应;(3)1,3-二羰基化合物与胍的分子间缩合成环反应;(4)Pd催化的异氰基乙酸酯与胺的多组分反应。上述合成方法虽然有着原料易得且价格低廉的优势,但是需要在高温、高压条件下进行,对设备要求比较高,同时还存在步骤繁琐、收率低、生产过程中产生大量废水、废渣、对环境污染严重等明显不足。

[0004] 因此,需要开发出一种咪唑啉酮衍生物的合成方法;该方法能产率高且环境友好。

发明内容

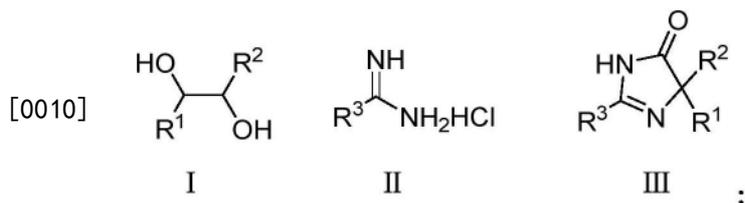
[0005] 本发明要解决的技术问题为:提供一种手性 β -芳基取代羧酸衍生物的合成方法,该方法选择性好且产物产率较高。

[0006] 为了达到上述目的,本发明采用的技术方案为:一种咪唑啉酮衍生物的合成方法,包括以下步骤:包括以下步骤:在溶剂中,将多元醇类化合物和脒类化合物在钴催化剂和碱性物质中反应,即得所述咪唑啉酮衍生物;

[0007] 所述多元醇类化合物的结构如下式化合物I所示;

[0008] 所述脒类化合物的结构如下式化合物II所示;

[0009] 所述咪唑啉酮衍生物的结构如下式化合物III所示;



[0011] 其中, R^1 和 R^2 均独立地选自烷基、芳基和氢中的一种;

[0012] R^1 和 R^2 相同或不同;

[0013] R^1 和 R^2 能够成环;

[0014] R^3 选自烷基、烷氧基、芳基、三氟甲基、氨基、卤素和氢中的一种。

[0015] 根据本发明的一些实施方式,所述 R^1 选自 $C_1\sim C_{12}$ 的烷基;优选地,所述 R^1 选自甲基、乙基、丙基、正丁基和正壬基中的一种;优选地,所述 R^1 选自 $C_6\sim C_{12}$ 的芳基;更优选地,所述 R^1 选自苯基和苄基的一种。

[0016] 根据本发明的一些实施方式,所述 R^2 选自 $C_1\sim C_{12}$ 的烷基;优选地,所述 R^2 选自甲基、

乙基、丙基、正丁基和正壬基中的一种；优选地，所述R²选自C₆~C₁₂的芳基；更优选地，所述R²选自苯基和苄基的一种。

[0017] 根据本发明的一些实施方式，所述R³选自C₁~C₁₂的烷基、芳基和芳基衍生物中的一种；优选地，所述R³选自吡啶基、苯基和苄基的一种；优选地，所述R³选自甲氧基苯基；优选地，所述R³选自环丙烷。

[0018] 根据本发明的一些实施方式，所述R³选自卤代苯基；更优选地，所述卤代苯基包括氟代苯基、氯代苯基、溴代苯基和碘代苯基中的一种。

[0019] 根据本发明的一些实施方式，所述多元醇类化合物和脘类化合物的摩尔比为1~10:1。

[0020] 过量的多元醇有利于反应的进行，提高反应产率。

[0021] 根据本发明的一些实施方式，所述反应的温度为25℃~130℃。

[0022] 根据本发明的一些实施方式，所述反应的时间为1h~24h。

[0023] 根据本发明的一些实施方式，所述钴催化剂包括纳米钴催化剂。

[0024] 钴催化剂具有容易从产物中分离的优势且能循环使用多次。

[0025] 根据本发明的一些实施方式，所述纳米钴催化剂包括无机材料负载的纳米钴。

[0026] 根据本发明的一些实施方式，所述无机材料负载的纳米钴包括三氧化二铝负载的纳米钴、二氧化钛负载的纳米钴、氧化锌负载的纳米钴、活性炭负载的纳米钴和氧化锰负载的纳米钴的至少一种。

[0027] 根据本发明的一些实施方式，所述多元醇类化合物和钴催化剂的摩尔比为1:0.02~0.08。

[0028] 适当比例的催化剂能够提升反应产率，过高或者过低都导致产率的降低。

[0029] 根据本发明的一些实施方式，所述碱性物质包括有机碱性物质和无机碱性物质中的至少一种。

[0030] 根据本发明的一些实施方式，所述有机碱性物质包括醇钠和胺中的至少一种。

[0031] 根据本发明的一些实施方式，所述醇钠包括甲醇钠、叔丁醇钠和叔丁醇钾中的至少一种。

[0032] 根据本发明的一些实施方式，所述胺包括三乙胺。

[0033] 根据本发明的一些实施方式，所述无机碱性物质包括碱金属氢氧化物和碳酸盐中的至少一种。

[0034] 根据本发明的一些实施方式，所述碱金属氢氧化物包括氢氧化钠、氢氧化铯和氢氧化钾中的至少一种。

[0035] 根据本发明的一些实施方式，所述碳酸盐包括碳酸钾、碳酸钠和碳酸铯中的至少一种。

[0036] 根据本发明的一些实施方式，所述溶剂包括有机溶剂和无机溶剂中的至少一种。

[0037] 根据本发明的一些实施方式，所述有机溶剂包括腈类溶剂、酰胺类溶剂、醚类溶剂、吡啶类溶剂、醇类溶剂和芳香烃类溶剂中的至少一种。

[0038] 根据本发明的一些实施方式，所述腈类溶剂包括乙腈。

[0039] 根据本发明的一些实施方式，所述酰胺类溶剂包括N-甲基甲酰胺、甲酰胺、N-乙基甲酰胺和N,N-二甲基甲酰胺中的至少一种。

- [0040] 根据本发明的一些实施方式,所述醚类溶剂包括四氢呋喃。
- [0041] 根据本发明的一些实施方式,所述吡啶类溶剂包括吡啶。
- [0042] 根据本发明的一些实施方式,所述醇类溶剂包括叔戊醇、异丙醇、异丁醇和甲醇中的至少一种。
- [0043] 根据本发明的一些实施方式,所述芳香烃类溶剂包括甲苯和对二甲苯中的至少一种。
- [0044] 根据本发明的一些实施方式,所述无机溶剂包括水。
- [0045] 根据本发明的一些实施方式,所述溶剂和多元醇类化合物的体积比为1~2:1。
- [0046] 根据本发明的一些实施方式,所述合成方法还包括以下步骤:在所述反应结束后,除去溶剂后提纯,得到所述咪唑啉酮衍生物。
- [0047] 根据本发明的一些实施方式,所述提纯的方法为薄层色谱法。
- [0048] 根据本发明的一些实施方式,所述薄层色谱法所采用的固定相为硅胶,所采用的洗脱液为石油醚和乙酸乙酯的混合溶剂,所述石油醚和所述乙酸乙酯的体积比为石油醚:乙酸乙酯为(0.5~50):1。
- [0049] 根据本发明实施方式的咪唑啉酮衍生物的合成方法,至少具备如下有益效果:本发明以脒类化合物和多元醇类化合物为原料,在钴催化剂的作用下,通过多元醇的高值转化即得咪唑啉酮衍生物,开发了出一条新颖的、绿色的、符合可持续化学原则的合成路径,实现可再生资源的高值转化,满足了对咪唑啉酮衍生物的合成需求;在大规模制备咪唑啉酮衍生物工业上有巨大的应用前景。

附图说明

- [0050] 图1为本发明实施例一所得产物的核磁共振氢谱图;
- [0051] 图2为本发明实施例一所得产物的核磁共振碳谱图;
- [0052] 图3为本发明实施例二所得产物的核磁共振氢谱图;
- [0053] 图4为本发明实施例二所得产物的核磁共振碳谱图;
- [0054] 图5为本发明实施例三所得产物的核磁共振氢谱图;
- [0055] 图6为本发明实施例三所得产物的核磁共振碳谱图;
- [0056] 图7为本发明实施例四所得产物的核磁共振氢谱图;
- [0057] 图8为本发明实施例四所得产物的核磁共振碳谱图;
- [0058] 图9为本发明实施例五所得产物的核磁共振氢谱图;
- [0059] 图10为本发明实施例五所得产物的核磁共振碳谱图;
- [0060] 图11为本发明实施例六所得产物的核磁共振氢谱图;
- [0061] 图12为本发明实施例六所得产物的核磁共振碳谱图;
- [0062] 图13为本发明实施例七所得产物的核磁共振氢谱图;
- [0063] 图14为本发明实施例七所得产物的核磁共振碳谱图;
- [0064] 图15为本发明实施例八所得产物的核磁共振氢谱图;
- [0065] 图16为本发明实施例八所得产物的核磁共振碳谱图。

具体实施方式

[0066] 以下将结合实施例对本发明的构思及产生的技术效果进行清楚、完整地描述,以充分地理解本发明的目的、特征和效果。显然,所描述的实施例只是本发明的一部分实施例,而不是全部实施例,基于本发明的实施例,本领域的技术人员在不付出创造性劳动的前提下所获得的其他实施例,均属于本发明保护的范围。

[0067] 钴纳米催化剂的制备方法:第一步,在250mL圆底烧瓶中加入5.89gKMnO₄、8.8gMnSO₄、100mL水、3mL浓硝酸,在100℃回流24h。过滤、洗涤得到黑色固体。第二步;在250mL圆底烧瓶中加入氯化钴50mg、前期制备的黑色固体700mg、水30mL搅拌1h。加入氢氧化钠溶液将混合物的pH调整为13,之后离心、干燥。将所得的混合物在管式炉中800摄氏度高温煅烧4h得到碳材料负载的钴纳米催化剂,其他材料负载的钴催化剂制备方法也同理。

[0068] 本发明的实施例一为:一种咪唑啉酮衍生物的合成方法,包括以下步骤:

[0069] 在schlenk管(即史兰克管)中加入0.25毫摩尔苄脒盐酸盐、0.375毫摩尔1,2-环己二醇、0.6毫摩尔碳酸铯、60毫克活性炭负载的钴金属催化剂(活性炭的质量分数为3%)以及1毫升吡啶,在130℃、空气条件下搅拌反应12小时后,停止加热及搅拌,冷却至室温,减压旋蒸除去溶剂,再通过薄层色谱法分离纯化,得到目标产物,所用薄层色谱法的固定相为硅胶,洗脱液为石油醚和乙酸乙酯混合溶剂(石油醚:乙酸乙酯=5:1,v/v),所得产物的产率89%。

[0070] 本发明实施例一所得产物的氢谱图及碳谱图分别如图1和图2所示,结构表征数据如下:

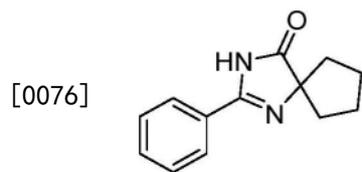
[0071] ¹H NMR (500MHz, CDCl₃): δ7.98 (d, J=7.0Hz, 2H), 7.59-7.46 (m, 3H), 2.05 (m, 8H).

[0072] ¹³C NMR (126MHz, CDCl₃): δ190.88, 157.94, 131.77, 128.94, 128.63, 127.00, 78.76, 37.66, 26.26.

[0073] IR (KBr): 3053, 1674, 1556, 1471, 1345, 763, 695cm⁻¹.

[0074] MS (EI, m/z): 214.10 [M]⁺.

[0075] 根据以上数据推断本发明实施例一的产物的结构如下式所示:



[0077] 本发明的实施例二为:一种咪唑啉酮衍生物的合成方法,包括以下步骤:

[0078] 在schlenk管中加入0.25毫摩尔4-甲氧基苄脒盐酸盐、0.45毫摩尔1,2环己二醇、0.5毫摩尔氢氧化钾、45毫克三氧化二铝负载的钴金属催化剂(三氧化二铝的质量分数为3%)以及1毫升叔戊醇,在110℃、空气条件下搅拌反应12小时后,停止加热及搅拌,冷却至室温,减压旋蒸除去溶剂,再通过薄层色谱法分离纯化,得到目标产物,所用薄层色谱法的固定相为硅胶,洗脱液为石油醚和乙酸乙酯混合溶剂(石油醚:乙酸乙酯=5:1,v/v),所得产物的产率84%。

[0079] 本发明实施例二所得产物的氢谱图及碳谱图分别如图3和图4所示,结构表征数据如下:

[0080] ¹H NMR (500MHz, DMSO): δ7.95 (d, J=8.7Hz, 2H), 7.07 (d, J=8.8Hz, 2H), 3.83 (s,

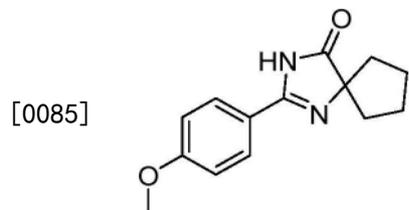
3H), 3.44 (s, 1H), 1.92-1.80 (m, 6H), 1.75 (m, 2H).

[0081] ^{13}C NMR (126MHz, DMSO): δ 190.66, 162.62, 130.09, 129.54, 121.35, 114.57, 76.03, 55.90, 37.60, 25.95.

[0082] IR (KBr): 2917, 1712, 1613, 1435, 1251, 839, 754 cm^{-1} .

[0083] MS (EI, m/z): 244.10 [M] $^{+}$.

[0084] 根据以上数据推断本发明实施例二所得产物得结构如下式所示:



[0086] 本发明的实施例三为:一种咪唑啉酮衍生物的合成方法,包括以下步骤:

[0087] 在schlenk管中加入0.25毫摩4-氟苄脒盐酸盐、0.5毫摩尔1,2环己二醇、0.5毫摩尔甲醇钠、60毫克二氧化钛负载的纳米钴催化剂(二氧化钛的质量分数为3%)以及1毫升甲醇,在120 $^{\circ}\text{C}$ 、空气条件下搅拌反应10小时后,停止加热及搅拌,冷却至室温,减压旋蒸除去溶剂,再通过薄层色谱法分离纯化,得到目标产物,所用薄层色谱法的固定相为硅胶,洗脱液为石油醚和乙酸乙酯混合溶剂(石油醚:乙酸乙酯=7:1, v/v),所得产物的产率83%。

[0088] 本发明实施例三所得产物的氢谱图及碳谱图分别如图5和图6所示,结构表征数据如下:

[0089] ^1H NMR (500MHz, DMSO): δ 8.04 (s, 2H), 7.37 (t, J=7.8Hz, 2H), 1.80 (m, 8H).

[0090] ^{13}C NMR (126MHz, DMSO): δ 189.53, 164.62 (d, J=250Hz), 130.11 (d, J=7.6Hz), 125.70, 116.44, 116.32 (d, J=22.0Hz), 76.80, 37.53, 25.95.

[0091] IR (KBr): 3746, 2872, 2357, 1703, 1441, 1290, 851, 664 cm^{-1} .

[0092] HRMS (ESI): Calcd. for $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{FN}_2\text{O}$ [M+39] $^{+}$: 271.0643; found: 271.0643.

[0093] 根据以上数据推断本发明实施例三所得产物得结构如下式所示:



[0095] 本发明的实施例四为:一种咪唑啉酮衍生物的合成方法,包括以下步骤:

[0096] 在schlenk管中加入0.25毫摩尔3-吡啶苄脒盐酸盐、60mg活性碳负载的纳米钴催化剂(活性炭的质量分数为3%)、0.375毫摩尔1,2戊二醇、0.3毫摩尔三乙胺、10小时后,停止加热及搅拌,冷却至室温,减压旋蒸除去溶剂,再通过薄层色谱法分离纯化,得到目标产物,所用薄层色谱法的固定相为硅胶,洗脱液为石油醚和乙酸乙酯混合溶剂(石油醚:乙酸乙酯=3:1, v/v),所得产物的产率87%。

[0097] 本发明实施例四所得产物的氢谱图及碳谱图分别如图7和图8所示,结构表征数据如下:

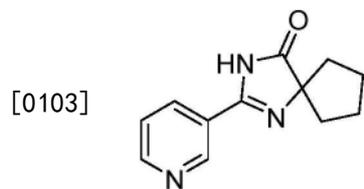
[0098] ^1H NMR (500MHz, CDCl_3): δ 9.22 (s, 1H), 8.80 (d, J=4.2Hz, 1H), 8.35 (d, J=8.0Hz, 1H), 7.49 (dd, J=7.8, 4.9Hz, 1H), 2.10 (m, 4H), 2.04-1.93 (m, 4H).

[0099] ^{13}C NMR (126MHz, CDCl_3): δ 190.49, 155.80, 152.27, 148.06, 134.72, 125.02, 123.86, 78.92, 37.69, 26.25.

[0100] IR (KBr): 3441, 2929, 1709, 1450, 1089, 706 cm^{-1} .

[0101] MS (EI, m/z): 215.10 $[\text{M}]^+$.

[0102] 根据以上数据推断本发明实施例四所得产物得结构如下式所示:



[0104] 本发明的实施例五为:一种咪唑啉酮衍生物的合成方法,包括以下步骤:

[0105] 在schlenk管中加入0.25毫摩尔苄脒盐酸盐、0.375毫摩尔2,3-丁二醇、0.5毫摩尔叔丁醇钾、60毫克活性炭负载的钴催化剂(活性炭的质量分数为3%)以及1毫升吡啶,在130 $^{\circ}\text{C}$ 、空气条件下搅拌反应10小时后,停止加热及搅拌,冷却至室温,减压旋蒸除去溶剂,再通过薄层色谱法分离纯化,得到目标产物,所用薄层色谱法的固定相为硅胶,洗脱液为石油醚和乙酸乙酯混合溶剂(石油醚:乙酸乙酯=8:1, v/v),所得产物的产率65%。

[0106] 本发明实施例五所得产物的氢谱图及碳谱图分别如图9和图10所示,结构表征数据如下:

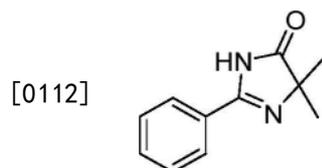
[0107] ^1H NMR (500MHz, CDCl_3): δ 7.99 (d, $J=7.3\text{Hz}$, 2H), 7.52 (d, $J=7.6\text{Hz}$, 3H), 1.50 (s, 6H);

[0108] ^{13}C NMR (126MHz, CDCl_3): δ 190.69, 158.39, 132.02, 128.98, 128.38, 127.07, 69.07, 24.02;

[0109] IR (KBr): 3755, 2923, 2854, 2369, 1727, 1459, 1296, 703;

[0110] MS (EI, m/z): 188.10 $[\text{M}]^+$.

[0111] 根据以上数据推断本发明实施例五所得产物的结构如下式所示:



[0113] 本发明的实施例六为:一种咪唑啉酮衍生物的合成方法,包括以下步骤:

[0114] 在schlenk管中加入0.25毫摩尔苄脒盐酸盐、0.375毫摩尔1,2-二苯基-1,2-二醇、0.25毫摩尔氢氧化钾、60毫克钴催化剂以及1毫升吡啶,在130 $^{\circ}\text{C}$ 、空气条件下搅拌反应12小时后,停止加热及搅拌,冷却至室温,减压旋蒸除去溶剂,再通过薄层色谱法分离纯化,得到目标产物,所用薄层色谱法的固定相为硅胶,洗脱液为石油醚和乙酸乙酯混合溶剂(石油醚:乙酸乙酯=6:1, v/v),目标产物产率85%。

[0115] 所得产物的氢谱图及碳谱图分别如图11和图12所示,结构表征数据如下:

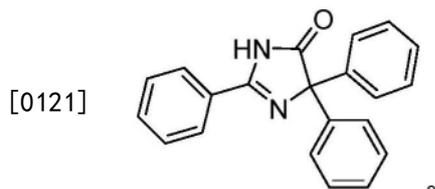
[0116] ^1H NMR (500MHz, CDCl_3): δ 8.06-8.03 (m, 2H), 7.62-7.57 (m, 4H), 7.55 (ddd, $J=6.5, 3.7, 1.2\text{Hz}$, 1H), 7.51-7.47 (m, 2H), 7.35-7.30 (m, 4H), 7.29-7.25 (m, 2H).

[0117] ^{13}C NMR (126MHz, CDCl_3): δ 186.17, 140.15, 132.27, 128.98, 128.52, 128.15, 128.05, 127.89, 127.39, 127.29, 79.59.

[0118] IR (KBr) : 3435, 2923, 1712, 1619, 1459, 1251, 766, 694.

[0119] MS (EI, m/z) : 312.10 [M]⁺.

[0120] 根据以上数据推断所得产物得结构如下式所示:



[0122] 本发明的实施例七为:一种咪唑啉酮衍生物的合成方法,包括以下步骤:

[0123] 在schlenk管中加入0.25毫摩尔环丙基脒盐酸盐、0.375毫摩尔2,3-丁二醇、0.75毫摩尔碳酸钾、60毫克二氧化锰负载的钴催化剂(二氧化锰的质量分数为3%)以及1毫升N,N-二甲基甲酰胺,在120°C、空气条件下搅拌反应12小时后,停止加热及搅拌,冷却至室温,减压旋蒸除去溶剂,再通过薄层色谱法分离纯化,得到目标产物,所用薄层色谱法的固定相为硅胶,洗脱液为石油醚和乙酸乙酯混合溶剂(石油醚:乙酸乙酯=6:1, v/v),所得产物的产率68%。

[0124] 本发明实施例七所得产物的氢谱图及碳谱图分别如图13和图14所示,结构表征数据如下:

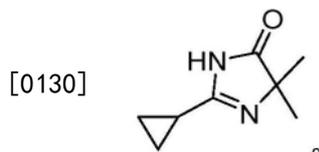
[0125] ¹H NMR (500MHz, CDCl₃) : δ1.82-1.73 (m, 1H), 1.35 (s, 6H), 1.20-1.12 (m, 2H), 1.12-1.03 (m, 2H).

[0126] ¹³C NMR (126MHz, CDCl₃) : δ191.16, 157.62, 66.39, 23.88, 10.66, 8.61.

[0127] IR (KBr) : 3749, 3152, 2962, 2357, 1685, 1492, 1303, 649.

[0128] MS (EI, m/z) : 152.10 [M]⁺.

[0129] 根据以上数据推断本发明实施例七所得产物得结构如下式所示:



[0131] 本发明的实施例八为:一种咪唑啉酮衍生物的合成方法,包括以下步骤:

[0132] 在schlenk管中加入0.25毫摩尔4-氯苄脒盐酸盐、0.5毫摩尔戊烷-2,3-二醇、0.5毫摩尔氢氧化钠、60毫克氧化锌负载的钴催化剂(氧化锌的质量分数为3%)以及1.5毫升吡啶,在120°C、空气条件下搅拌反应12小时后,停止加热及搅拌,冷却至室温,减压旋蒸除去溶剂,再通过薄层色谱法分离纯化,得到目标产物,所用薄层色谱法的固定相为硅胶,洗脱液为石油醚和乙酸乙酯混合溶剂(石油醚:乙酸乙酯=4:1, v/v),所得目标产物的产率72%。

[0133] 本发明实施例八所得产物的氢谱图及碳谱图分别如图15和图16所示,结构表征数据如下:

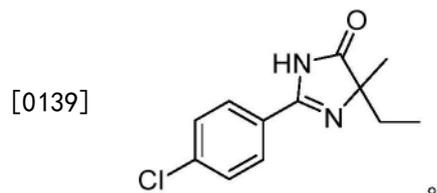
[0134] ¹H NMR (500MHz, CDCl₃) : δ7.95 (d, J=8.5Hz, 2H), 7.52 (d, J=8.5Hz, 2H), 1.93 (d, J=7.4Hz, 2H), 1.47 (s, 3H), 0.85 (d, J=7.4Hz, 3H).

[0135] ¹³C NMR (126MHz, CDCl₃) : δ189.86, 162.81, 138.38, 129.36, 128.42, 126.63, 72.97, 30.91, 22.87, 8.23.

[0136] IR (KBr) : 3737, 2917, 2363, 1712, 1584, 1438, 1107, 851, 586.

[0137] HRMS (ESI) : Calcd. for $C_{12}H_{13}ClN_2O[M+1]^+$: 237.0789; found : 237.0787.

[0138] 根据以上数据推断本发明实施例八所得产物得结构如下式所示：



[0140] 综上所述,本发明以脘类化合物和多元醇类化合物为原料,通过钴催化剂催化多元醇的高值转化成一系列咪唑啉酮衍生物,开发出了一条新颖的、绿色的、符合可持续化学原则的合成路径,实现了可再生资源的高值转化,从而满足了对咪唑啉酮衍生物的合成需求。该合成方法具备了底物适用性广、良好的官能团兼容性、使用可重复利用的廉价金属催化剂和空气作为氧化剂的优点,有潜力去大规模一步制备咪唑啉酮衍生物,也为生物质资源转换成高价值的功能分子提供重要途径。

[0141] 最后所应当说明的是,以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非对本发明保护范围的限制,尽管参照较佳实施例对本发明作了详细说明,本领域的普通技术人员应当理解,可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换,而不脱离本发明技术方案的实质和范围。

[0142] 上面结合说明书及附图内容对本发明实施例作了详细说明,但是本发明不限于上述实施例,在所属技术领域普通技术人员所具备的知识范围内,还可以在不脱离本发明宗旨的前提下作出各种变化。此外,在不冲突的情况下,本发明的实施例及实施例中的特征可以相互组合。

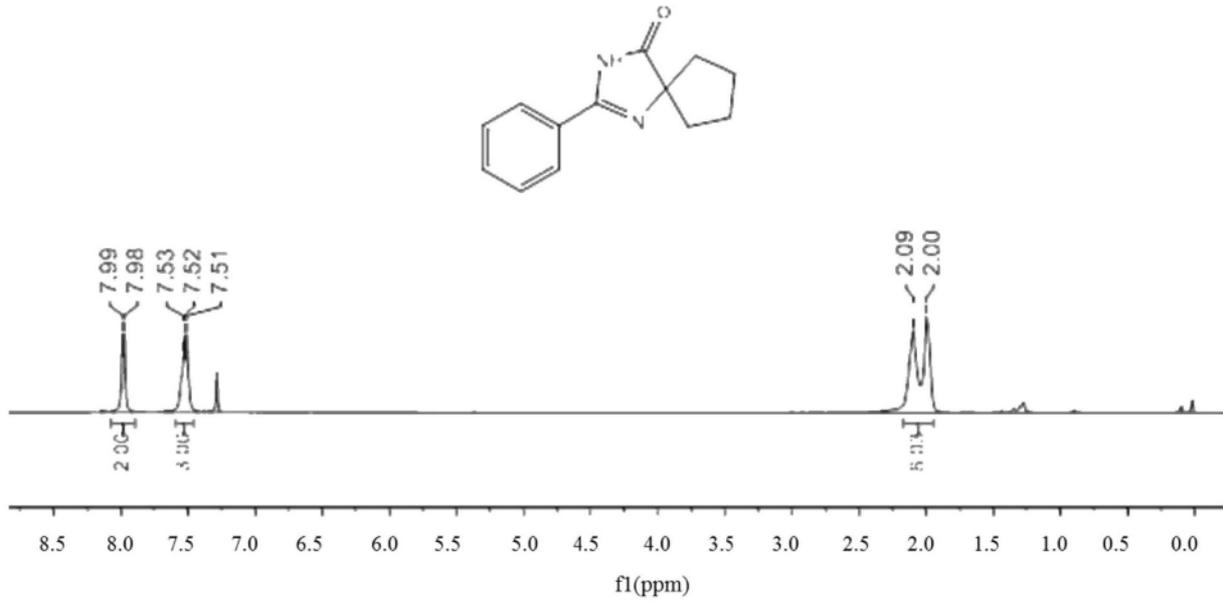


图1

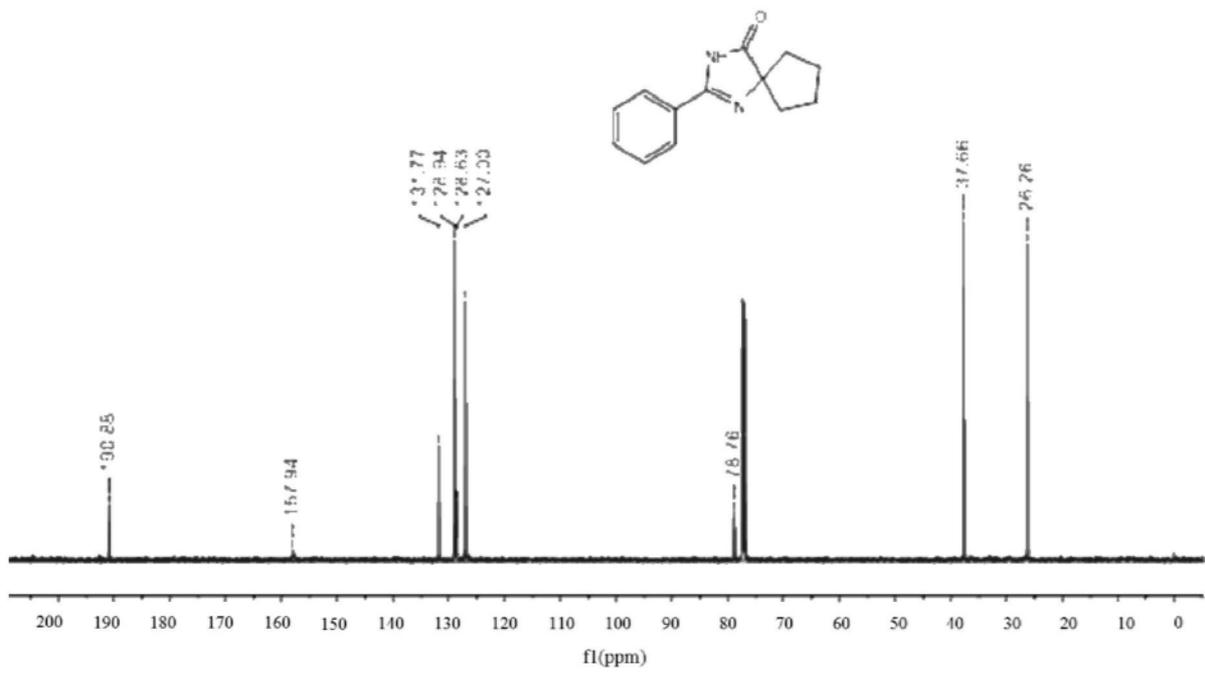


图2

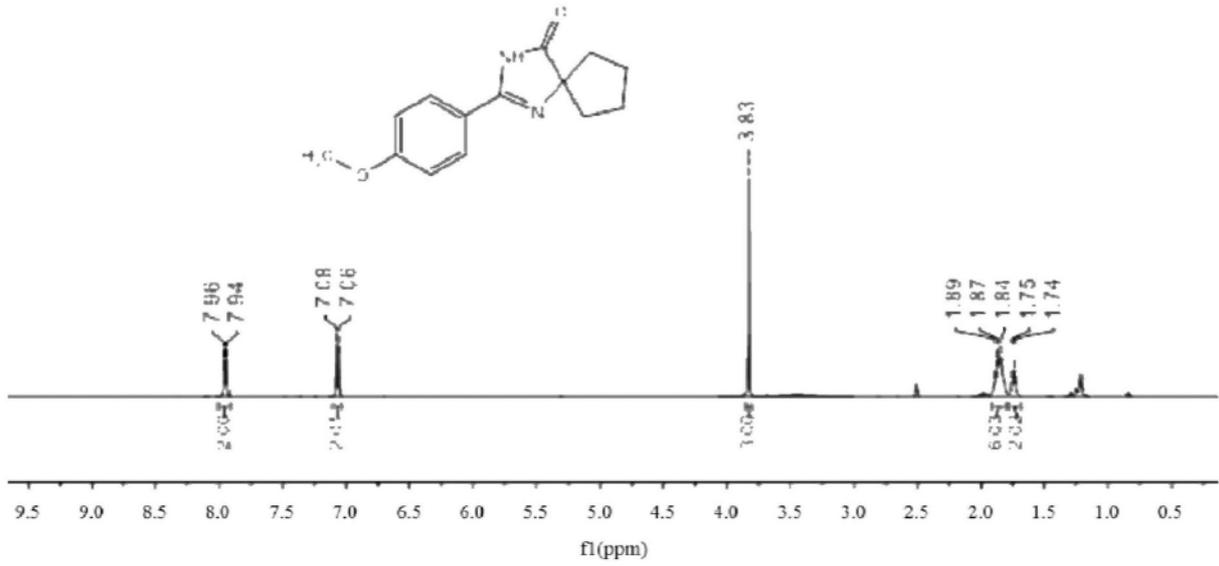


图3

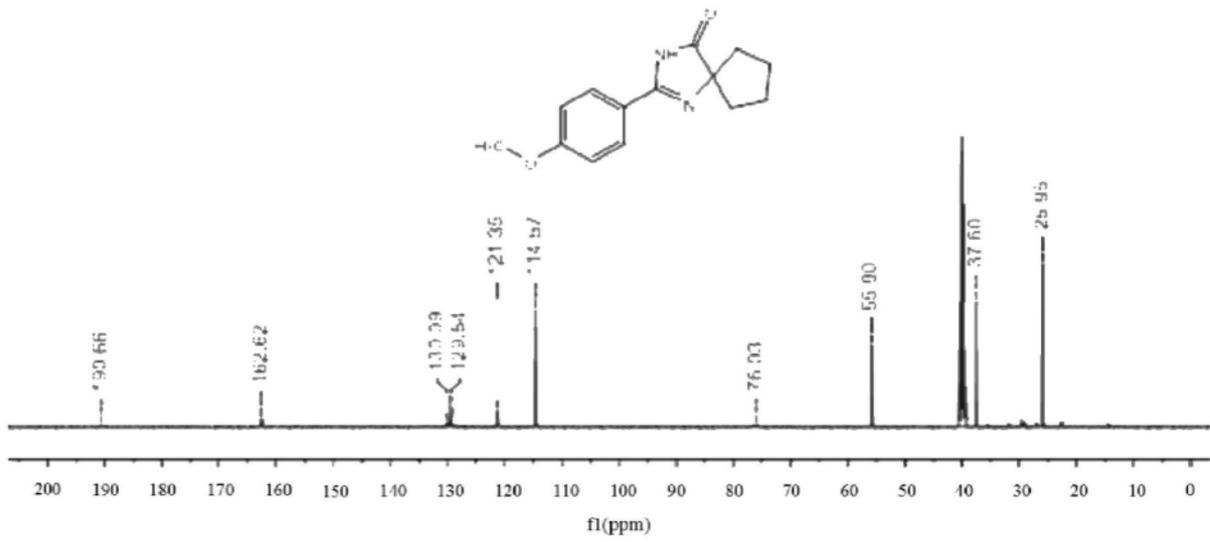


图4

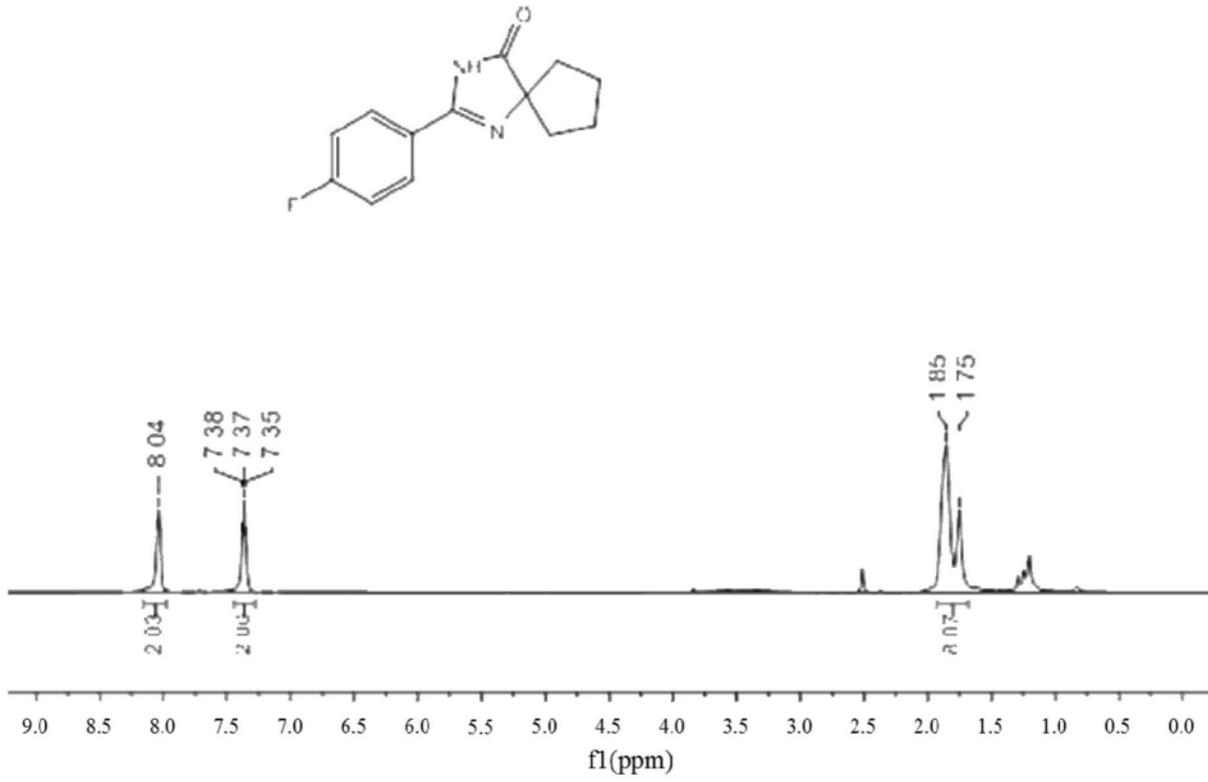


图5

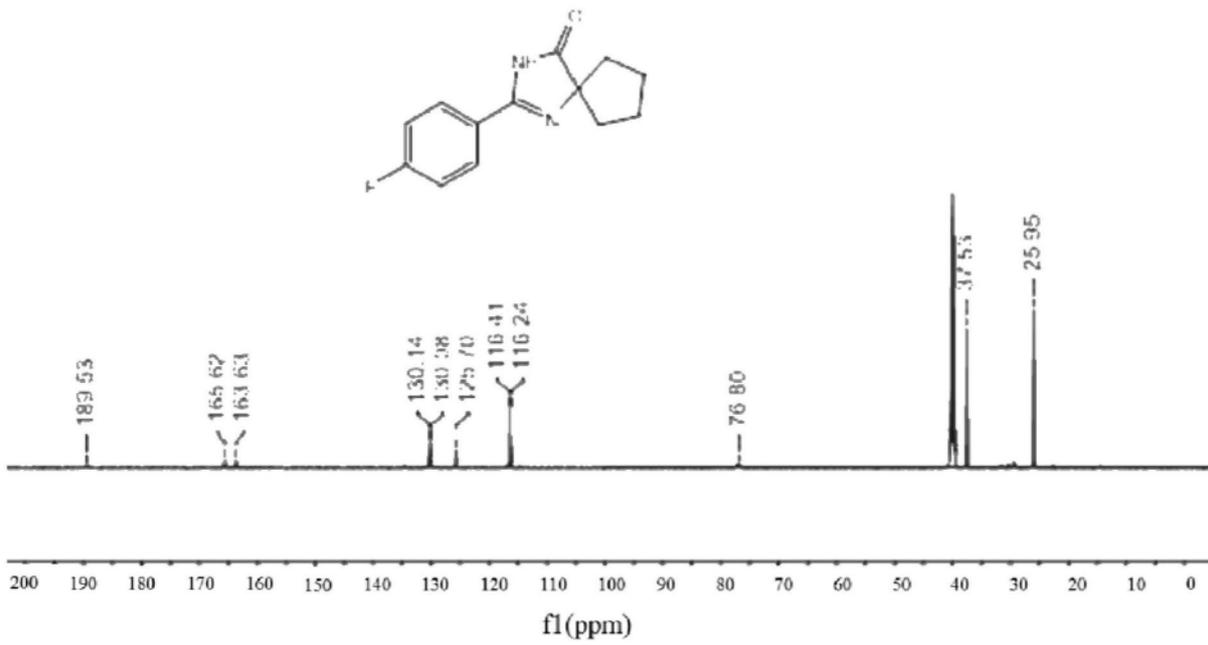


图6

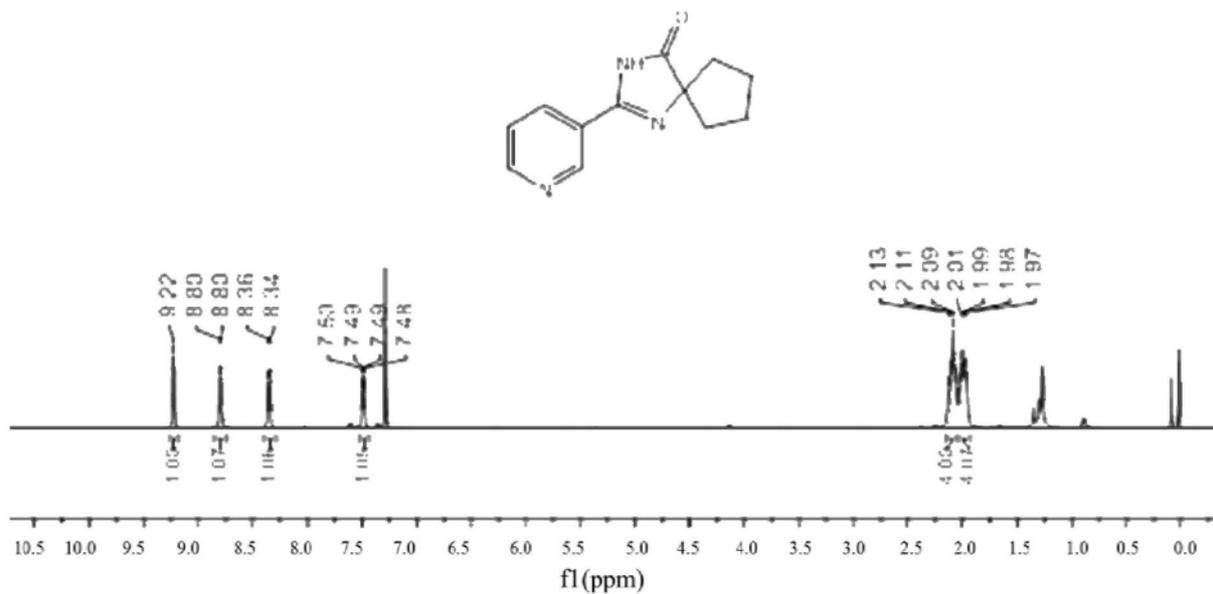


图7

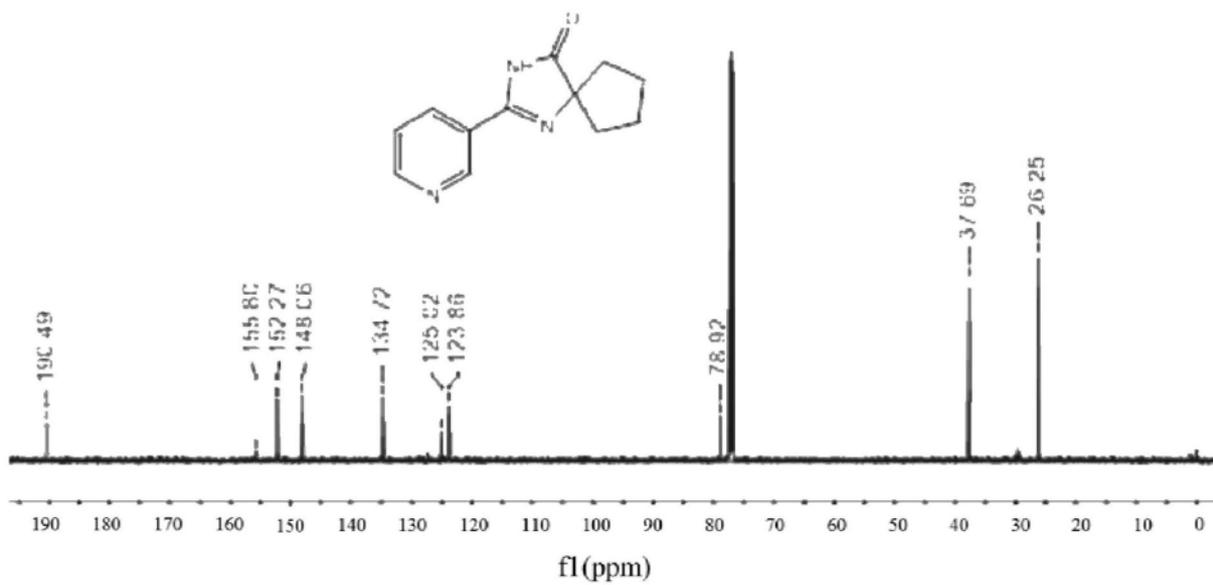


图8

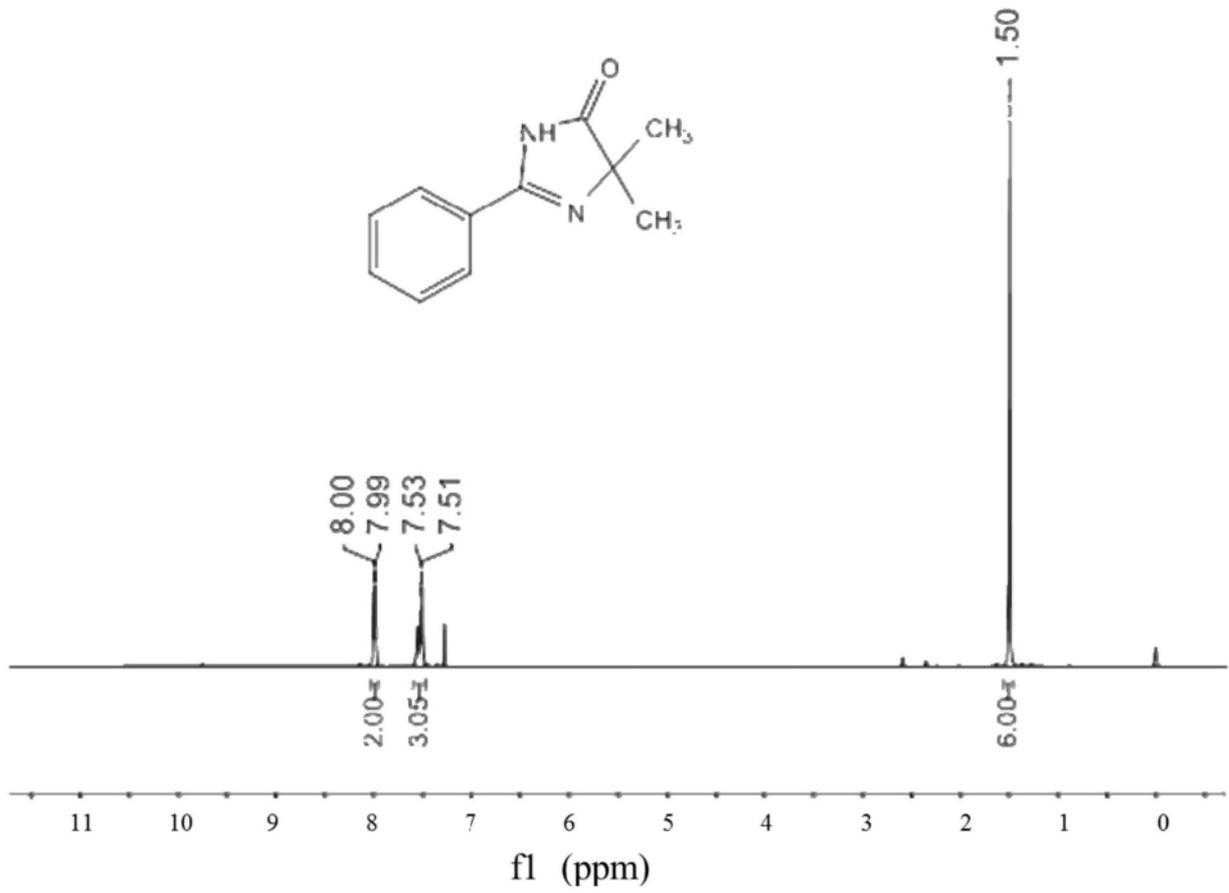


图9

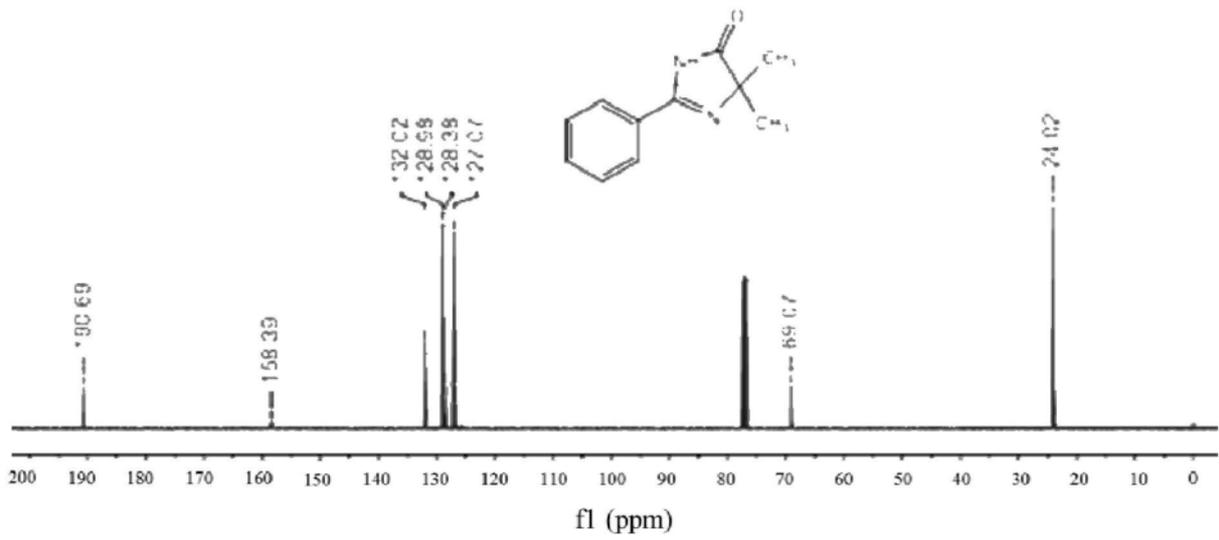


图10

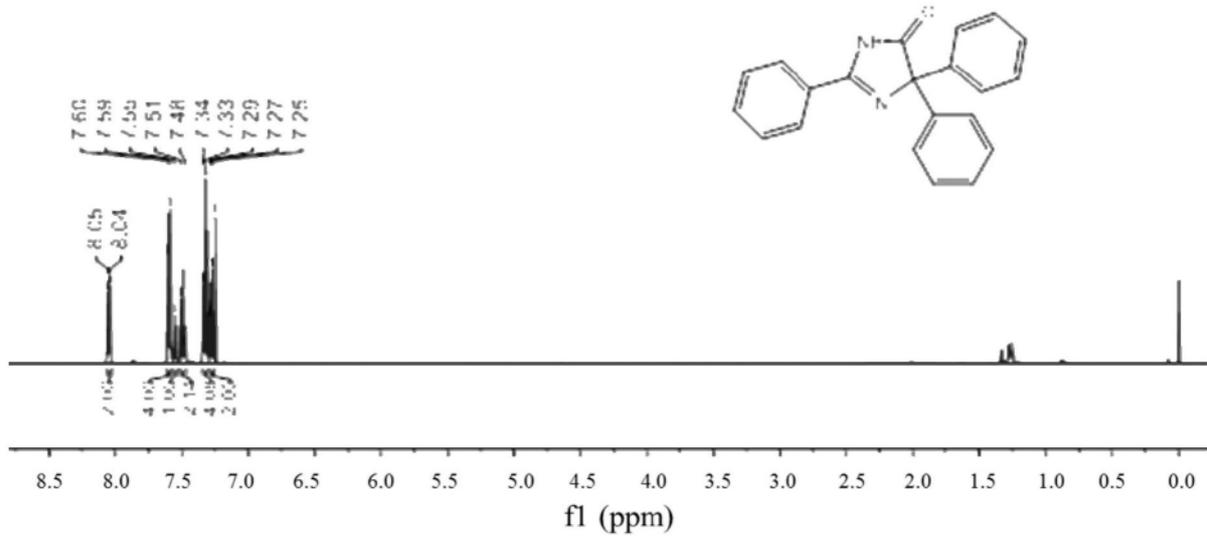


图11

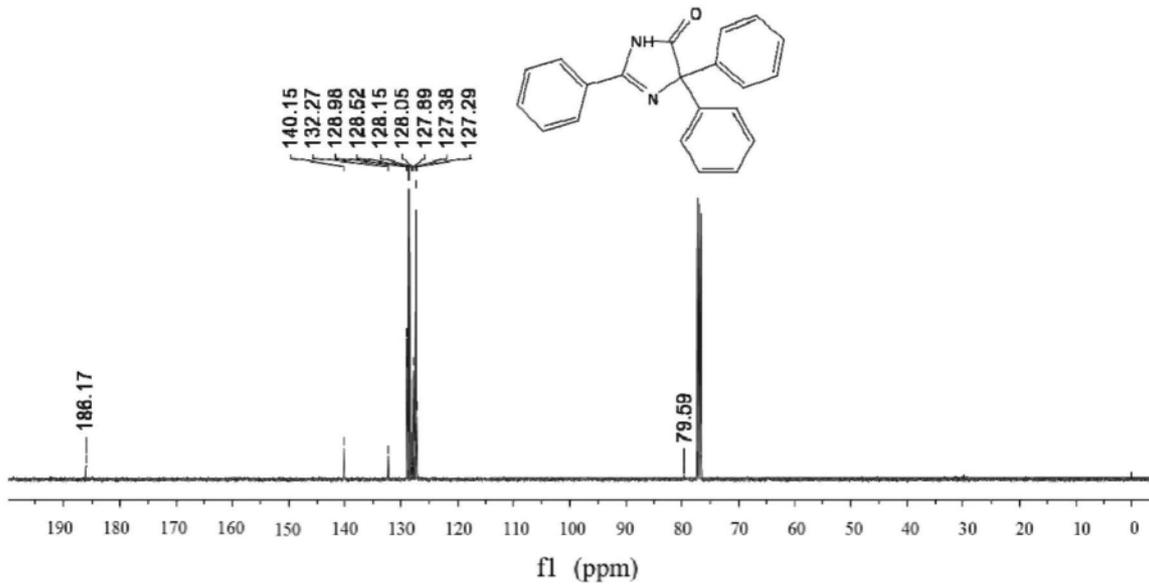


图12

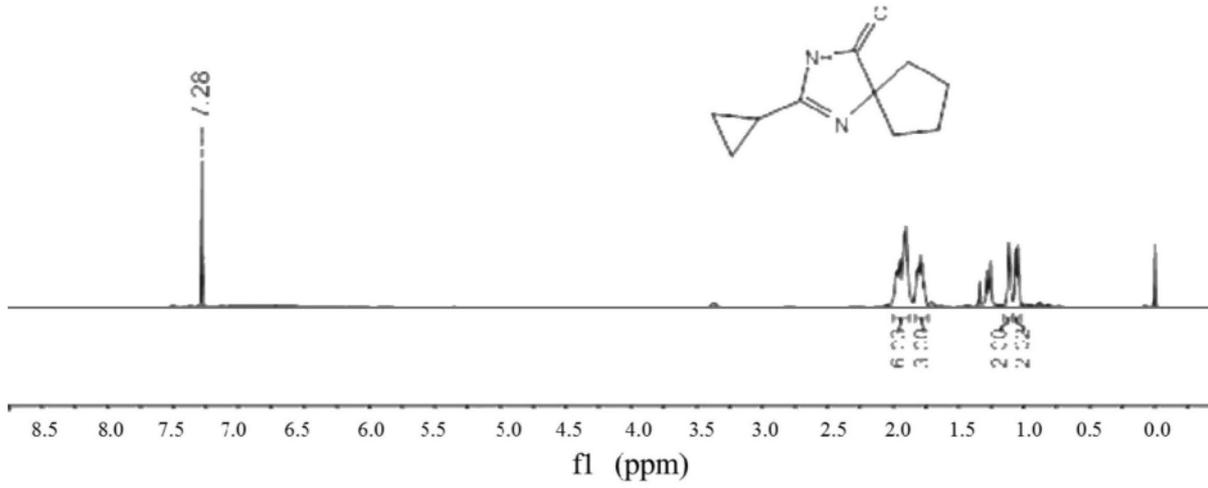


图13

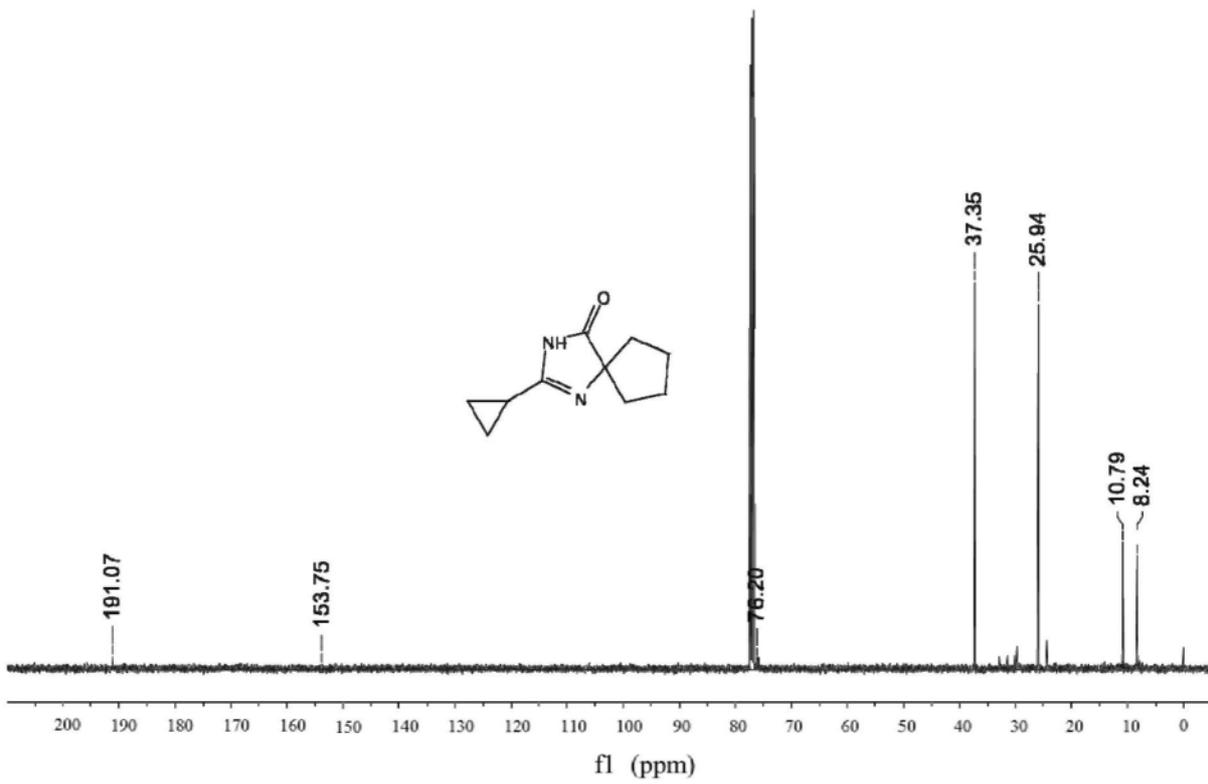


图14

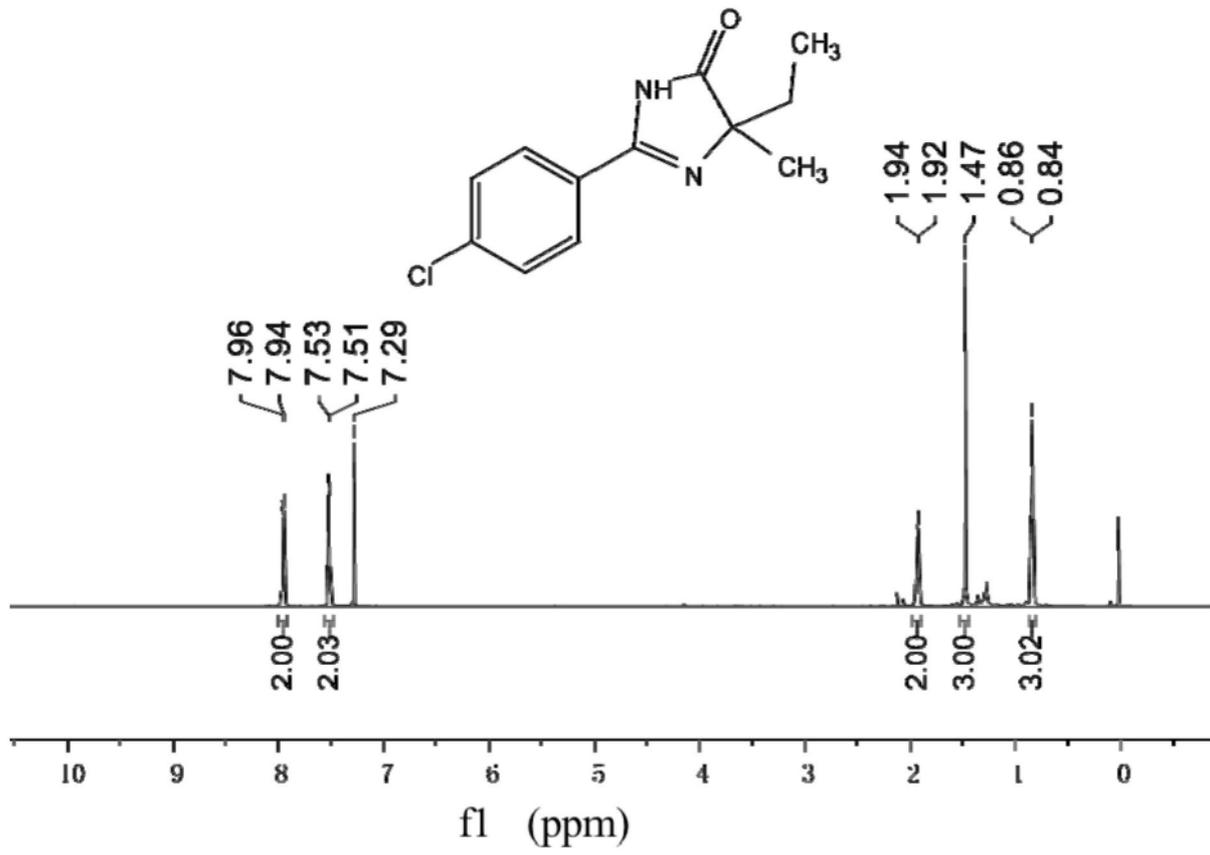


图15

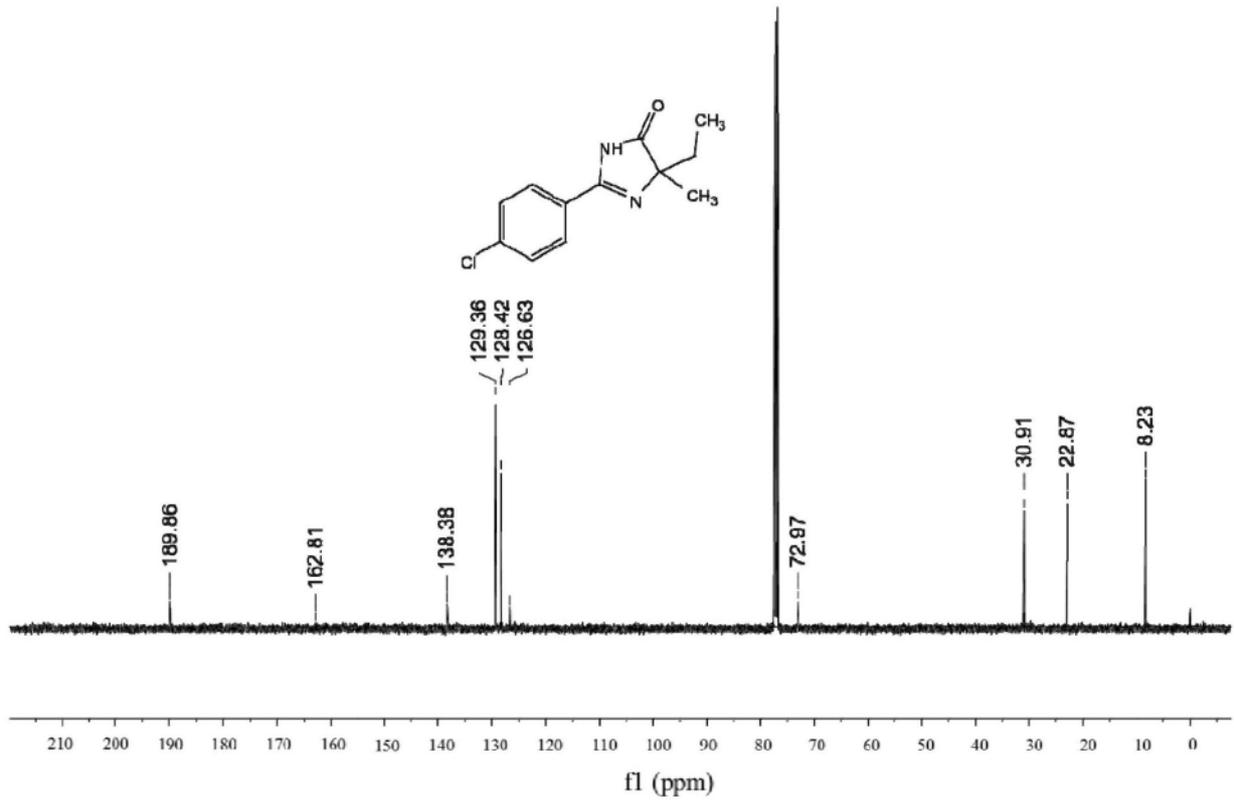


图16