

# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97103446. X

[45] 授权公告日 2001 年 12 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 1076355C

[22] 申请日 1997. 3. 10

[21] 申请号 97103446. X

[30] 优先权

[32] 1996. 3. 11 [33] DE [31] 19609336. 8

[73] 专利权人 塞拉尼斯有限公司

地址 联邦德国法兰克福

[72] 发明人 D·雷奈特 H-J·克雷尼尔

H·巴尔曼

[56] 参考文献

EP690065 1996. 1. 3 C07F9/50

审查员 张轶东

[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

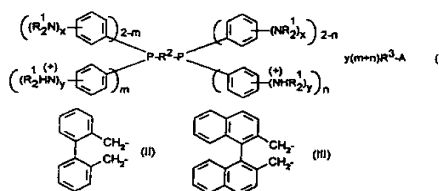
代理人 任宗华

权利要求书 4 页 说明书 12 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 取代的二苯基二膦及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及式(I)的化合物及其制备方法, 式中 R<sup>1</sup> 是 H 或有 1-12 个碳原子的烷基, R<sup>2</sup> 是有 1-8 个碳原子的直链亚烷基、有 2-4 个碳原子的含氧亚烷基、式(II)或(III)基; 或者有 3-10 个碳原子的环亚烷基, R<sup>3</sup> 是有 1-25 个碳原子的烷基或有 6-10 个碳原子的芳基, A 是 -COO<sup>-</sup> 或 -SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 根以及 x=0, y=1, m=1 和 n=1, 或者 x=1, y=1, m=(1 或 2) 和 n=(1 或 2), 或者, 当 R<sup>2</sup> 是式(II)或(III)基时, x=1, y=0, m=(0 或 1) 和 n=(0 或 1)。









式中 Me 是 Li、Na 或 K，或是化合物 LiR'，式中 R' 是有 1-4 个碳原子的烷基或是苯基。

26. 按照权利要求 22 或 23 的方法，其中在 100-150℃ 下用式  $\text{HSiCl}_2\text{R}$  硅烷还原式 (VI) 氧化二磷，式中 R 是甲基或苯基。

27. 按照权利要求 22 或 23 的方法，其中用乙腈，甲苯或二甲苯作溶剂。

# 说 明 书

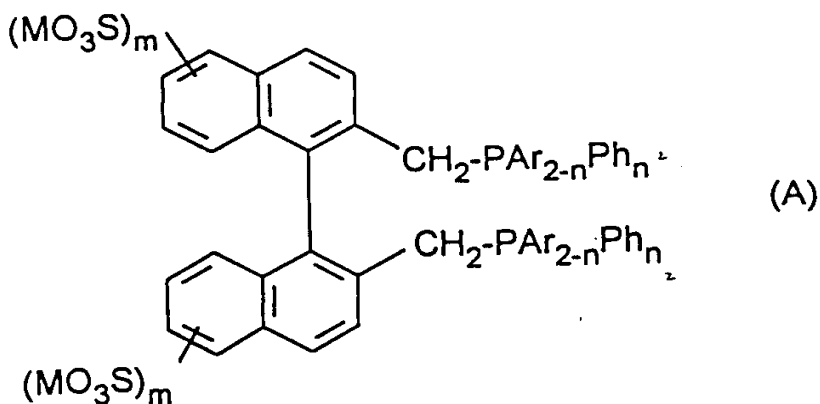
## 取代的二苯基二膦及其制备方法

本发明涉及由取代二苯基二膦类的新化合物。

已知膦类有各种各样的工业用途。例如，膦类适于作为抗氧化剂、金属萃取剂、阻燃浸渍剂、烯烃稳定剂（US - 6 - 400,168 国家科技情报服务局（NTIS）；美国化学文摘 100;122286b）和三噁烷稳定剂（US4,125,540）维梯希试剂或金属配位催化剂配位体的起始物料。由于其各种各样的类型，膦类还是制备其它新有机化合物的重要前体，该新化合物可以含或不含磷。

由于其材料性能，二膦在膦类中起特殊作用。因为其分子含有两个三价磷原子，能与许多金属和金属离子，尤其是来自过渡金属一类的金属和金属离子配位。形成配合物的能力归因于形成比较稳定的螯合物，能够用来制备工业过程中使用的有关的金属配位催化剂。

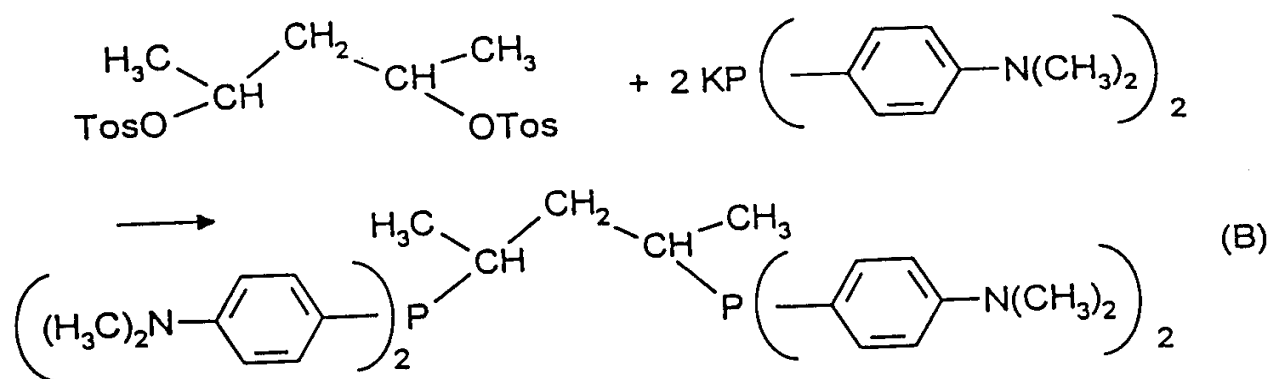
磺化二膦在二膦类中因为它们有一些特殊性能而倍受关注。磺化二膦也有两个三价磷原子而且溶于水。这类磺化二膦在 EP0571819A 中有所描述。它们是式（A）的磺化 2, 2'-双（二苯基膦甲基）-1, 1'-联二萘



式中 Ar 是  $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{M}$ , M 是氢、铵、一价金属或当量的多价金属, Ph 是苯基, m 是 1 或 2 和 n 是 0、1 或 2。这类磺化二膦与铈结合用作

羧基化催化剂。由于其水溶性，这类二膦开辟了在非均相中进行羧基化的可能性。其水溶性归因于结合了磺酸基或磺酸盐基。这一方法变型是特别有利的，因为它开创了将溶于水的催化剂与不溶于水的反应产物用简单温和的方法相分离的新途径。

成为制备手性配合物关键的二膦是 S，S - 2，4 - 双〔双（对 - N，N - 二甲氨基苯基）膦基〕戊烷（B）。如 Toth, Hanson & Davis 在“催化反应通讯(Catalysis Letters)” 5 (1990), 183 - 188 中所述，此二膦的制法是使二甲苯磺酸 R，R - 2，4 - 戊二醇酯与一种磷化物 KP（对 - C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> - N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>）<sub>2</sub> 按下列反应流程起反应：



二膦（B）与式（Rh(L<sub>2</sub>)Cl）<sub>2</sub> 铑配合物反应制成〔（二膦(B)) RhL<sub>2</sub>〕<sup>+</sup>型阳离子配合物，式中 L<sub>2</sub> = COD（环辛二烯）或 NBD（降冰片二烯）。该阳离子配合物可用含水 HBF<sub>4</sub> 通过存在于二膦（B）中的二甲氨基的质子化使之转化成水溶性配合物(Toth, Hanson & Davis, “有机金属化学杂志 (J.Organomet.Chem.)”, 396 (1990) 363 - 373), 其中如该文摘 (363 页) 中所述, 该铑配合物 { [ CH<sub>3</sub> ] CHP(对 - C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHP(对 - C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> ] - RhNBD }<sup>5+</sup> 被用于肉桂酸衍生物的对映有择氢化反应。其推定的催化活性中间体的结构示于 376 页。该铑配合物含有其中作为螯合配位体的所有 4 个二甲氨基都质子化的二膦（B），它通过两个磷原子连接在铑上。

前述的两种催化剂都是水溶性的。第 1 组催化剂包含式（A）水溶性磺化二膦，而第 2 组催化剂所以溶于水是因为以螯合物形式连接在铑上的二膦的二甲氨基是被含水 HBF<sub>4</sub> 质子化的。





1)和  $n=(0$  或  $1)$ 。

含有  $-N^+HR^1_2$  基的式 (I) 化合物通常是不溶或稍溶于水的盐。另一方面, 不管其盐特性, 这类盐在有机溶剂中有良好到很好的溶解性, 因而适用于有机相中。

式 (I) 化合物开辟一组物质, 可用多种方法比较简单地使它们发生变化。首先  $R^1$ , 其次  $R^2$ , 及第三根据需要  $R^3$  都可以变换, 使对所得化合物的性能, 特别是有关其在有机溶剂或有机介质中的溶解性产生预定的效果。

式 (I) 化合物还可用作螯合配位体。它们还适于制备其它含磷或不含磷的化合物。特别是, 它们可用作烯烃醛化配位催化剂的一个组分。这是德国专利申请 (申请号 19609337.6, 提交日同本专利申请) 的主题。

重要的是式 (I) 化合物, 其中  $x=0, y=1, m=1$  及  $n=1$  或者  $x=1, y=1, m=(1$  或  $2)$  及  $n=(1$  或  $2)$ 。

特别重要的是式 (I) 化合物其中  $x=1, y=1, m=(1$  或  $2)$  及  $n=(1$  或  $2)$ , 尤其是其中  $m=2$  及  $n=2$  的化合物。

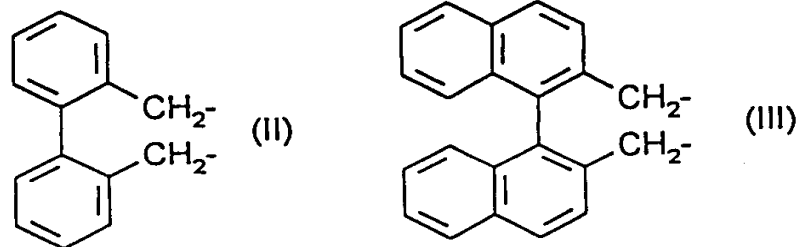
为完整起见, 可提及的是,  $x$  和  $y$  可以各自相互独立地是 0 或 1 以及  $m$  和  $n$  通常可以相互独立地是 0, 1 或 2, 一方面  $x$  和  $y$ , 另一方面  $m$  和  $n$  是相互独立的。

$R^1_2N^-$  和  $R^1_2HN^+$  基团可位于苯环的任何位置, 特别是位于间位或对位, 优选是与该连接苯环到各磷原子的键成对位。

$R^1$  是, 如前所述, H 或有 1 - 8 个碳原子的烷基, 特别是有 1 - 4 个碳原子的烷基, 优选是甲基或乙基。

特别重要的是式 (I) 化合物, 其中  $R^1$  是甲基, 因为它们特别易于获得。

连接在两个磷原子上的  $R^2$  基, 如引言中已提及的, 是有 1 - 8 个碳原子的直链亚烷基、有 2 - 4 个碳原子的含氧亚烷基、式 (II) 或 (III) 基



或者有 3 - 10 个碳原子的环亚烷基，特别是有 1 - 4 个碳原子的亚烷基或  $-(CH_2)_2 - O - (CH_2)_2 -$  基，优选是亚丙基或亚丁基。

但是，式 (II) 和 (III) 的基也是重要的，因它们能使二膦具有手性。手性情况是这样，当两个苯环或萘环不是位于同一平面上而围绕连接两环的键扭转，由于位阻，围绕此键的自由转动已不可能。有时情况就是这样，如在  $CH_2$  基上有比较大的基。位于式 (I)  $R^2$  上并封闭磷原子的基是足够大的，特别是 (III) 基，而能用此方法得到手性。

这样就制成另外有手性的式 (I) 二膦。手性二膦通常开辟一种不同于对称取代的非手性二膦的应用范围，该范围通常超出非手性二膦的应用范围。

如上所述， $R^3$  基是有 1 - 25 个碳原子的烷基或有 6 - 10 个碳原子的芳基，特别是有 12 - 24 个碳原子的烷基或有 6 - 7 个碳原子的芳基，优选是有 14 - 22 个碳原子的烷基。

如引言中已提及的，A 是  $-COO^-$  或  $-SO_3^-$  根，特别是  $-COO^-$  根。

没有提出专一的要求保护的情况下，在此方面可以列举一些适用的代表性的式 (I) 化合物：1, 4 - 双 (4 - 二甲氨基苯基 - 4 - 二甲铵苯基膦基) 丁烷二硬脂酸盐

1, 3 - 双 (4 - 二甲氨基苯基 - 二甲铵苯基膦基) 丙烷二硬脂酸盐

1, 4 - 双 (4 - 二甲氨基苯基 - 4 - 二甲铵苯基膦基) 丁烷二棕榈酸盐

1, 3 - 双 [双 (二甲铵苯基) 膦基] 丙烷四棕榈酸盐



$R^3$  和 A 的定义如上。

$R^1$ 、 $x$ 、 $y$ 、 $m$ 、 $n$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和 A 的定义在所有情况下可取自与式 (I) 化合物的说明有关的意义。因此， $R^1$ 、 $x$ 、 $y$ 、 $m$ 、 $n$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和 A 的意义此处不再列出。

现已发现，本发明的方法是很易改变的，能够灵活运用。这是因为，它允许在不考虑  $R^2$  和  $R^3$  基的情况下自由方便地选定  $R^1$ 。同样情况适用于  $R^2$  基。 $R^2$  也可以独立于  $R^1$  和  $R^3$  进行选择。最后， $R^3$  基也能在没有前面  $R^1$  和  $R^2$  选择的限制的情况下导入式 (I) 化合物中。本发明方法的这种灵活性基于下列事实：一方面是有可能自由选择含  $R^1$  的式 (IV) 和 (V) 氧化磷，另一方面是有可能自由选择式  $X - R^2 - X$  二卤化物，另外能够独立于这些结构单元，在制备过程中独立地使用任何预定的化合物  $R^3 - A - H$ 。这就给予本方法一个高度的实用性并且保证能够获得很宽范围的式 (I) 化合物。

式 (IV) 氧化磷和二卤化物  $X - R - X$  通常按 1: (1-5) 摩尔比进行反应，并根据需要，在分离出过量二卤化物之后，反应产物接着与式 (V) 氧化磷反应。这样制得含有两个不同氧化磷基的氧化二磷。

在许多情况下足以使二卤化物  $X - R^2 - X$  与式 (IV) 氧化磷或式 (V) 氧化磷按 1: (2-2.2) 摩尔比反应。这样制得含有两个相同氧化磷基的氧化二磷。

为与此反应中释放出的卤化氢，即 HCl 或 HBr 结合，式 (IV) 和 (V) 氧化磷与二卤化物的反应是在添加碱的情况下进行的。所用的碱可以是化合物  $MeH$ ，式中 Me 是 Li、Na 或 K，或是化合物  $LiR'$ ，式中  $R'$  是有 1 - 4 个碳原子的烷基，或是苯基。使用上述各碱的混合物也是可以的。

如上所述，式 (VI) 的氧化二磷是在有溶剂或没有溶剂的情况下于 100 - 150 °C 下与式  $HSiCl_aR_b$  硅烷，特别是与式  $HSiCl_2R$  硅烷反应，式中 a 和 b 定义如上，R 是甲基或苯基。

已发现尽管这一还原反应的温度可以再高和再低，在多数情况

下 100 - 150 °C 的温度范围是有利和足够的。

式 (VI) 氧化二磷的还原反应优选在溶剂的存在下进行。在此还原条件下呈惰性的有机溶剂通常用于这一目的。没有专一保护要求的情况下, 可列举的有乙腈、甲苯或二甲苯用作溶剂。

式 (VI) 氧化二磷的还原反应制成式 (VII) 二磷。该二磷能以原形式直接用作螯合配位体, 但往往用作式 (I) 含  $-N^+HR^{1_2}$  化合物的起始物料。为此目的, 使式 (VII) 二磷与式  $R^3 - A - H$  化合物起反应从而使存在于该二磷中的一个、多个或全部  $-NR^{1_2}$  基质子化。上列式  $R^3 - A - H$  中  $R^3$  是有 1 - 25 个、特别是 12 - 24 个、优选是 14 - 22 个碳原子的烷基, 或是有 6 - 10 个、特别是 6 或 7 个碳原子的芳基, 以及 A 是  $-COO^-$  或  $-SO_3^-$ , 特别是  $-COO^-$  根。

式 (VII) 二磷与化合物  $R^3 - A - H$  (质子化酸) 的用量比是使每当量待质子化的  $-NR^{1_2}$  基使用 1 - 2 摩尔、特别是 1 - 1.5 摩尔、优选是 1 - 1.1 摩尔化合物  $R^3 - A - H$ 。

T'oth 在“有机金属化学杂志(J.Organomet.Chem.)” 396 (1990) p.367 的“结论”标题一文中称, 为使呈螯合物态配位到铈上二磷 (B) 的 4 个二甲氨基全部质子化, 需要 10 倍过量的  $HBF_4$ , 然而出人意外的是, 即使用比  $HBF_4$  弱的酸来进行未配位二磷 (VII) 的质子化也不成问题, 而且事实上还完全能够避免两个磷原子的质子化。两个磷原子的质子化将导致二磷丧失其形成螯合物的能力, 结果不再适合于作为金属配位催化剂的配位体或组分。

本发明的方法既可连续进行又可间歇进行, 而间歇法是特别合适的。本发明的方法可在常压、减压或超大气压力下进行。通常是在常压下进行, 或者根据有关的反应条件来确定反应压力。

下列各实施例是用来具体说明本发明的, 不是要把本发明限制在实施例范围内。

## 实验部分

## 实施例 1

### 1a) 1,4-双〔双(4-二甲氨基苯基)氧磷基〕丁烷的制备

14.42g(50mmol)双(4-二甲氨基苯基)氧化磷在氩气氛中开始搅拌的同时加到 100ml 干的四氢呋喃里, 在 25 ℃ 下逐滴添加 32ml 1.6 摩尔浓度的正丁基锂的己烷溶液 (50mmol)。混合物在 25 ℃ 下搅拌 2.5 小时, 然后滴加 5.4g(25mmol) 1, 4-二溴丁烷。混合物接着在 25 ℃ 下搅拌 2 小时, 然后滴加 30ml 水。把产生的固体滤出并用乙腈重结晶。

这样制得 12.5g 无色晶体, 收率 79 %。

$^{31}\text{P}$  - NMR( $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta=39.2\text{ppm}$

### 1b) 1,4-双〔双(4-二甲氨基苯基)磷基〕丁烷的制备

6.1g (10mmol) 1, 4-双〔双(4-二甲氨基苯基)氧磷基〕丁烷和 9.3g(50mmol)三正丁胺在氩气氛中开始加到 30ml 邻二甲苯里。当反应混合物升温到 50 ℃ 时缓缓滴加 5.75g(50mmol)甲基二氯硅烷。接着加热到 100 ℃ 搅拌 4 小时, 然后加热到 145 ℃ 搅拌 16 小时。把透明溶液冷却, 结果产生无色晶体, 将其滤出用 10ml 脱气邻二甲苯洗涤。

高真空干燥制得 5.5g 无色晶体, 收率 95 %。

$^{31}\text{P}$  - NMR( $\text{CD}_3\text{Cl}_3$ ):  $\delta=-19.9\text{ppm}$

### 1c) 1,4-双〔双(4-二甲氨基苯基)磷基〕丁烷的二棕榈酸盐的制备

3.5g(6.05mmol) 1,4-双〔双(4-二甲氨基苯基)磷基〕丁烷在氩气氛中开始加到 20ml 脱气干邻二甲苯中并与 3.1g(12.5mmol)棕榈酸混合。混合物在 100 ℃ 下加热 2 小时, 接着冷却到 25 ℃。过滤, 用二甲苯洗涤并在高真空中干燥, 制得 6.9g 无色晶体。

$\text{C}_{68}\text{H}_{112}\text{N}_4\text{O}_4\text{P}_2$

计算值: C 71.5 % H 9.9 % N 4.9 % O 5.6 % P 5.6 %

实验值: C 71.4 % H 9.8 % N 5.0 % O 5.7 % P 5.5 %

$^{31}\text{P}$  - NMR( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=-19.9\text{ppm}$

## 实施例 2

### 2a)1,3-双〔双(4-二甲氨基苯基)氧磷基〕丙烷的制备

14.42g(50mmol)双(4-二甲氨基苯基)氧化磷在氩气氛中开始加到 100ml 干的四氢呋喃中,并在 25℃ 下滴加 32ml 1.6 摩尔浓度的正丁基锂的己烷溶液(50mmol)。混合物在 25℃ 下搅拌 2.5 小时,然后滴加 5.05g(25mmol)1,3-二溴丙烷。混合物接着在 25℃ 下搅拌 2 小时,然后滴加 30ml 水。减压蒸出溶剂,用 100ml 二氯甲烷/50ml 水萃取残余物。分出有机相,用氯化镁干燥并减压蒸馏,将产生的无色晶体用乙腈重结晶。

这样制得 12.3g 无色晶体,收率 78%。

$^{31}\text{P}$  - NMR( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta=33.5\text{ppm}$

### 2b)1,3-双〔双(4-甲氨基苯基)磷基〕丙烷的制备

12.0g(19.5mmol)1,3-双〔双(4-二甲氨基苯基)氧磷基〕丙烷和 24ml(100mmol)三正丁胺在氩气氛中开始搅拌的同时加到 80ml 邻二甲苯里。14.4ml(100mmol)苯基二氯硅烷缓缓滴入。混合物加热到 145℃ 搅拌 6 小时,然后减压蒸出溶剂。把透明溶液冷却,结果产生无色晶体,将其滤出。所得晶体悬浮在 100ml 脱气邻二甲苯中,用 20ml 2N 氢氧化钠溶液萃取。分出有机相,用硫酸钠干燥,然后减压蒸馏。

这样制得 10.8g 无色固体,收率 95%。

$^{31}\text{P}$  - NMR( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta=-21.2\text{ppm}$

### 2c)1,3-双〔双(4-二甲氨基苯基)磷基〕丙烷的四棕榈酸盐的制备

2.9g(5mmol)1,3-双〔双(4-二甲氨基苯基)磷基〕丙烷在氩气氛中开始加到 20ml 干的脱气邻二甲苯里并与 5.1g(20mmol)棕榈酸掺合。混合物加热到 100℃,搅拌 2 小时,接着冷却到 25℃,减压蒸发至干。

这样制得 8.0g 无色晶体。

$\text{C}_{99}\text{H}_{174}\text{N}_4\text{O}_8\text{P}_2(1612.48)$

计算值: C 73.7% H 10.9% N 4.0% O 7.9% P 3.9%

实验值: C 73.7 % H 10.8 % N 4.1 % O 7.9 % P 3.9 %

$^{31}\text{P}$  - NMR( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -21.2\text{ppm}$

### 实施例 3

#### 3a) 2,2'-双(苯基-4-二甲氨基苯基氧磷甲基)-1, 1'-联萘的制备

28.7g(105mmol)苯基-4-二甲氨基苯基次膦酸乙酯在 1 小时期间逐滴添加到一种加热到 130 °C 的 22.01g(50mmol)2,2'-双(溴甲基)-1, 1'-联萘在 120ml 邻二甲苯溶液里。混合物在 140 °C 下搅拌 4 小时, 冷却到 20 °C, 然后滤得析出的固体。

这样制得 28.1g 无色晶体, 收率 73 %。

$^{31}\text{P}$  - NMR( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 30.6, 30.5\text{ppm}$

#### 3b) 2,2'-双(苯基-4-二甲氨基苯基磷甲基)-1, 1'-联萘的制备

19.87g(25.8mmol)2,2'-双(苯基-4-二甲氨基苯基氧磷甲基)-1, 1'-联萘和 15.5ml(66mmol)三丁胺在氩气氛中开始搅拌的同时加到 80ml 干的脱气邻二甲苯里和 9.4ml(65mmol)苯基二氯硅烷逐滴加入。接着混合物在搅拌的同时在 145 °C 下加热 7 小时。反应混合物冷却, 与 50ml 32 % 浓度的脱气氢氧化钠溶液掺合, 然后将两相分开。把有机相浓缩和滤出产生的固体, 用乙腈重结晶。

这样制得 14.3g 无色晶体, 收率 75 %。

$^{31}\text{P}$  - NMR( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -12.6, -14.4\text{ppm}$

#### 3c) 2,2'-双(苯基-4-二甲氨基苯基磷甲基)-1, 1'-联萘的二棕榈酸盐的制备

4.44g(6.05mmol)2,2'-双(苯基-4-二甲氨基苯基磷甲基)-1, 1'-联萘在氩气氛中开始搅拌的同时加到 20ml 干的脱气邻二甲苯里并在搅拌的同时与 3.1g(12.1mmol)棕榈酸掺合。混合物接着在 100 °C 下加热 2 小时, 然后冷却到 25 °C。高真空中把溶剂完全蒸出。这样制得 7.54g 无色物质。



**$^{31}\text{P}$  - NMR( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -12.6, -14.4\text{ppm}$**